JUSTUS LIEBIGS

ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

HEINRICH WIELAND

ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

BAND 566

MIT 4 FIGUREN IM TEXT

1950

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

P. 105/50/I

P. 512/59

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten. Copyright 1950 by Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr.
Printed in Germany. Druck: A. Bagel, Graph. Großbetrieb, Düsseldorf.

Inhalt des 566. Bandes

Kurt Alder und Rudolf Rühmann, Über die Dien-Synthese mit aliphatischen Fulvenen 1

Kurt Alder, Fred William Chambers und Werner Trimborn, Über die Dien-Synthese des Diphenyl-fulvens 27

Kurt Alder und Werner Trimborn, Dien-Synthese und Retro-dien-Zerfall in der Fulven-reihe 58

Leopold Horner und Ernst Schwenk, Über die Polymerisation von Vinylverbindungen durch das System: Diacylperoxyd—tertiäres Amin 69

K. Bodendorf und A. Popelak, Über die Umlagerung des Antipyrin-aldehyds mit Alkali 84

Wilhelm Treibs und Hans-Martin Barchet, Über bi- und polycyclische Azulene. IV. Mitteilung: Das Aromadendren, sein chemischer Bau und seine Überführung in 5 Azulene (Mit 2 Figuren im Text) . . 89

Georg Wittig und Alfred Rückert, Über Komplexbildung mit Triphenylbor (II. Mitteilung) (Mit 2 Figuren im Text) 101

Georg Wittig und Oskar Bub, Über Komplexbildung mit Triphenylaluminium 113

Gerhard Hesse, Leon J. Heuser, Erik Hütz und Franz Reichenecker, Zusammenhänge zwischen den wichtigsten Giftstoffen der Calotropis procera, V. Mitteilung über afrikanische Pfeilgifte . . . 130

F. Krollpfeiffer, K. L. Schneider und A. Wißner, Über Sulfoniumsalze als Zwischenprodukte bei Synthesen von Thionaphthenderivaten (II. Mitteilung) 139

Hans Meerwein, Ulrich Eisenmenger und Horst Matthiae, Über tertiäre Oxoniumsalze III. Die Anlagerung von Äthern an Epichlorhydrin 150

Rolf Huisgen und Georg Sorge, Orientierungsphänomene bei der Substitution aromatischer Bicyclen III. Radikalsubstitutionen in der Naphthalinreihe 162

Kurt Schimmelschmidt, Synthesen in der Diphenylenoxyd-Reihe . 184

Karl Dimroth, Lothar Jaenicke und Doris Heinzel, Die Spaltung der Pentose-nucleinsäure der Hefe mit Bleihydroxyd (I. Mitteilung über Nucleinsäuren) 206

Herbert Bestian, Über einige Reaktionen des Äthylen-imins 210

Alphabetisches Autorenregister

Alder, Kurt, Fred William Chambers und Werner Trimborn, 27.

Alder, Kurt und Rudolf Rühmann, 1.

Alder, Kurt und Werner Trimborn, 58.

Barchet, Hans-Martin, siehe Wilhelm Treibs.

Bestian, Herbert, 210.

Bodendorf, K. und A. Popelak, 84.

Bub, Oskar, siehe Georg Wittig.

Chambers, Fred William, siehe Kurt Alder und Werner Trimborn.

Dimroth, Karl, Lothar Jaenicke und Doris Heinzel, 206.

Eisenmenger, Ulrich, siehe Hans Meerwein und Horst Matthiae.

Heinzel, Doris, siehe Karl Dimroth und Lothar Jaenicke.

Hesse, Gerhard, Leon J. Heuser, Erik Hütz und Franz Reicheneder, 130.

Heuser, Leon J., siehe Gerhard Hesse, Erik Hütz und Franz Reicheneder.

Horner, Leopold und Ernst Schwenk, 69.

Hütz, Erik, siehe Gerhard Hesse, Leon J. Heuser und Franz Reicheneder.

Huisgen, Rolf und Georg Sorge, 162.

Jaenicke, Lothar, siehe Karl Dimroth und Doris Heinzel.

Krollpfeiffer, F., K. L. Schneider und A. Wißner, 139.

Matthiae, Horst, siehe Hans Meerwein und Ulrich Eisenmenger.

Meerwein, Hans, Ulrich Eisenmenger und Horst Matthiae, 150.

Popelak, A., siehe K. Bodendorf.

Reicheneder, Franz, siehe Gerhard Hesse, Leon J. Heuser und Erik Hütz.

Rückert, Alfred, siehe Georg Wittig.

Rühmann, Rudolf, siehe Kurt Alder.

Schimmelschmidt, Kurt, 184.

Schneider, K. L., siehe F. Krollpfeiffer und A. Wißner.

Schwenk, Ernst, siehe Leopold Horner.

Sorge, Georg, siehe Rolf Huisgen.

Treibs, Wilhelm und Hans-Martin Barchet, 89.

Trimborn, Werner, siehe Kurt Alder und Fred William Chambers.

Trimborn, Werner, siehe Kurt Alder.

Wißner, A., siehe F. Krollpfeiffer und K. L. Schneider.

Wittig, Georg und Oskar Bub, 113.

Wittig, Georg und Alfred Rükkert, 101.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA
GLIWICE
Gliwice

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

HEINRICH WIELAND
ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

—

BAND 566 · HEFT 1

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Liebigs Annalen der Chemie · Weinheim/Bergstr. 1950 · Band 566 · Heft 1 · Seiten 1—100

Inhalt

Kurt Alder und Rudolf Rühmann, Über die Dien-Synthese mit aliphatischen Fulvenen 1
Kurt Alder, Fred William Chambers und Werner Trimborn, Über die Dien-Synthese des Diphenyl-fulvens 27
Kurt Alder und Werner Trimborn, Dien-Synthese und Retro-dien-Zerfall in der Fulven-reihe 58
Leopold Horner und Ernst Schwenk, Über die Polymerisation von Vinylverbindungen durch das System: Diacylperoxyd-tertiäres Amin 69
K. Bodendorf und A. Popelak, Über die Umlagerung des Antipyrinaldehyds mit Alkali 84
Wilhelm Treibs und Hans-Martin Barchet, Über bi- und polycyclische Azulene. IV. Mitteilung: Das Aromadendren, sein chemischer Bau und seine Überführung in 5 Azulene (Mit 2 Figuren im Text) 89

Für die Herren Mitarbeiter zur Beachtung

Eine wissenschaftliche Zeitschrift kann bei gleichen Herstellungskosten ihren Lesern um so mehr bringen, je knapper die einzelnen Beiträge in der Abfassung gehalten sind. Kürze der Darstellung ist dem Verständnis förderlicher als ungehemmte Weitschweifigkeit. Auf lange historische Einleitungen, wiederholte Beschreibung schon geschilderter Operationen, auf die liebevolle Charakterisierung an sich nebensächlicher Substanzen aus parallelen Reihen sollte verzichtet werden. Hier ist gedrängte Zusammenfassung im Lapidarstil am Platze.

Die Redaktion behält sich vor, Manuskripte, die den angedeuteten Grundsätzen entgegenlaufen, dem Autor zur Kürzung zurückzusenden.

Abhandlungen, deren Inhalt, wenn auch nur teilweise, schon an anderer Stelle veröffentlicht worden ist oder veröffentlicht werden soll, werden nicht aufgenommen.

Es wird besonders gebeten, die Korrekturen rasch zu erledigen. Nur dann ist das schnelle Erscheinen der Abhandlungen gewährleistet. Verzögerte Korrekturen führen zur Zurückstellung des betr. Beitrages.

Zusammengesetzte Namen sollen der Übersichtlichkeit wegen schon im Manuskript unter Anwendung von Trennungsstrichen wiedergegeben werden, z. B. Methyl-naphthyl-keton, nicht „Methylnaphthylketon".

Formeln, die wiederkehren, werden zweckmäßig mit römischen Ziffern numeriert, die einen einfachen Hinweis gestatten.

Bei der Wiedergabe der Analysen ist im allgemeinen von der Anführung der Belegzahlen Abstand zu nehmen.

Zitate von Zeitschriften werden nach dem jetzt allgemein eingeführten Brauch abgekürzt.

Die Redaktion

Liebigs Annalen erscheinen in Bänden zu je drei Heften. Die Redaktion besorgt Prof. Heinrich Wieland, (13b) Starnberg, Obb., Schießstättstraße 12.

50 Sonderabzüge werden den Verfassern kostenlos geliefert.

Abonnementspreis je Band DM 15,— zuzügl. Versandkosten.

Einzelheft DM 5,50.

Copyright 1950 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Printed in Germany. — Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Ausgegeben am 24. Januar 1950

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

566. Band

Über die Dien-Synthese mit aliphatischen Fulvenen[1])

Von *Kurt Alder* und *Rudolf Rühmann*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln am Rhein)

(Eingelaufen am 24. September 1949)

Übersicht.

I. Die Konstitution der Fulven-Maleinsäure-anhydrid-Addukte.

II. Dimethyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid.

1. Die Abhängigkeit des sterischen Verlaufes der Anlagerung von der Temperatur.

2. Der Konfigurationsbeweis für das A (= *exo*)-Addukt.

3. „ „ „ „ B (= *endo*)-Addukt.

III. Neue Dien-Synthesen mit Dimethyl-fulven.

IV. Penta- und Tetramethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid.

In der zusammenfassenden Darstellung ihrer „Untersuchungen über den Verlauf der Dien-Synthese" haben K. Alder und G. Stein[2]) vor mehr als 10 Jahren erstmalig kurz die Sonderstellung charakterisiert, welche die Fulvene im sterischen System der Dien-Synthese einnehmen. Sie kommt darin zum Ausdruck, daß die Fulvene bei der Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid nicht mehr jene sterische Selektivität zeigen, die ein Kennzeichen der gleichen Vorgänge beim Cyclopentadien und bei anderen cyclischen Dienen vorstellt. Den Grund für dieses Verhalten erblickten Alder und Stein in der semicyclischen Doppelbindung der Fulvene, die zwar am Additionsprozeß selbst unbeteiligt ist, jedoch auf die zwischenmolekulare räumliche Orientierung der beiden Partner *Dien* und *Philodien* vor der Addition einen maßgebenden Einfluß ausübt.

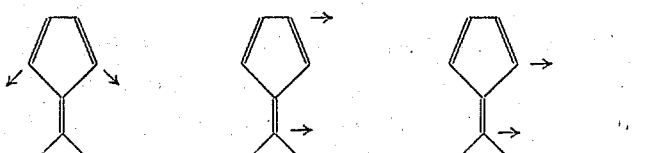
[1]) Zur Kenntnis der Diensynthese XXII. Mitt. — XXI. Mitt. A. 565, 148 (1949).
[2]) Angew. Ch. 50, 510 (1937).

Diese Ergebnisse sind bislang nur in summarischer Form in der obengenannten Zusammenfassung mitgeteilt. Sie sollen in der zweiten der nachfolgenden Untersuchungen präzisiert und in einen breiteren Zusammenhang gebracht werden. Die experimentellen Argumente, auf denen sie im einzelnen beruhen[3]), beschreiben wir in dieser und in der nachfolgenden Untersuchung.

Bevor wir auf die Stereochemie der Dien-Synthese von Fulvenen im einzelnen eingehen, fassen wir im folgenden Absatz zunächst noch einmal generell die Beobachtungen zusammen, welche die Struktur der Fulven-Maleinsäure-anhydrid—Addukte sicherstellen.

I. Die Konstitution der Fulven-Maleinsäure-anhydrid-Addukte

Wenn man zunächst von der Möglichkeit absieht, daß substituierte Fulvene in verschiedenen tautomeren Formen reagieren können[4]), so sind für ein Fulven prinzipiell drei Möglichkeiten a, b und c gegeben, das Maleinsäure-anhydrid nach dem Schema der Dien-Synthese zu addieren:



a b c

Die beiden ersten stellen eine 1,4-, die dritte eine 1,6-Addition vor. Additionen nach Schema b bzw. c sind von vornherein sehr unwahrscheinlich, und zwar ein Verlauf nach b deshalb, weil die hiernach entstehenden Addukte dem Bredtschen Satze widersprechen[5]), und ein Additionsschema nach c, weil 1,6-Additionen bei acyclischen Trienen[6]) noch nicht beobachtet worden sind.

Neben diesen allgemeinen Argumenten, die gegen b und c sprechen, sind es die folgenden, die für einen Additionsverlauf nach a geltend zu machen sind:

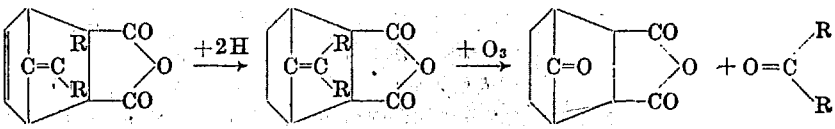
[3]) Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lagen bereits 1937 fertig vor und sind in der Dissertation R. Rühmann, Bonn 1939, niedergelegt. — Dortselbst sind auch die ersten Resultate über die Dien-Synthese des Diphenyl-fulvens beschrieben, die indessen erst in der Folgezeit durch F. W. Chambers und W. Trimborn (Diss. Köln 1943) ihre abschließende Bearbeitung erfuhren. Vgl. die nachfolgende Arbeit.

[4]) K. Ziegler, A. 511, 89 (1934).

[5]) A. 437, 1 (1924); vgl. auch K. Alder und H. Holzrichter, A. 524, 150 (1936).

[6]) R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, B. 63, 2673 (1930).

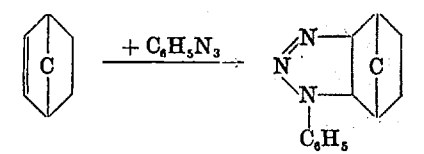
1. Es ist in einigen Fällen gelungen, aus den partiell hydrierten[7]) Fulven-Maleinsäure-anhydrid—Addukten (II) durch Ozonabbau die Ketone $OC(R)_2$ (IV) zu erhalten:



I II III IV

Beim Tetramethylen- und Pentamethylen-fulven ist dies von E. P. Kohler und J. Kable[8]), beim Dimethyl-fulven von uns[9]) durchgeführt worden.

2. Bei sämtlichen bisher dargestellten Fulven-Maleinsäure-anhydrid—Addukten muß es sich ausnahmslos um Derivate (1) des Bicyclo-[1,2,2]-hepten-systems (V) handeln, da sie alle mit großer Leichtigkeit Phenylazid addieren[10]) unter Bildung von Hydrotriazolen (VI), eine Fähigkeit, die für diese Gruppe von Körpern spezifisch ist[11]).



Auch die charakteristischen Abwandlungen, die die Hydrotriazole vom Typus VI bei der Behandlung mit wässerigen Säuren erleiden, finden sich bei den Fulven—Addukten wieder.

3. Die Formulierung der Fulven—Addukte (I) stützt sich ferner auf ihre Symmetrie-eigenschaften. Es unterliegt nach allen Beobachtungen, die eigens in diesem Zusammenhang von uns durchgeführt worden sind, und die insbesondere die Entstehung von Estersäuren aus den Anhydriden sowie die Bildung von *trans*-Säuren aus *cis*-Formen betreffen, keinem Zweifel, daß die beiden Carboxyl-gruppen in dem Addukt gleichwertig sind, eine Forderung, der lediglich ein nach (I) formuliertes Addukt zu genügen vermag.

[7]) Der Nachweis der Ketone beim Ozonabbau der nichthydrierten Addukte (B. 62, 2084, Anm. 9) ist nicht beweisend, da hier in Lösung ein teilweiser Zerfall in die Komponenten eintritt.

[8]) Am. Soc. 57, 917 (1935).

[9]) Siehe weiter unten S. 10. — Das zweite zu erwartende Spaltstück, die Ketosäure (III), ist bislang noch nicht gefaßt worden.

[10]) A. 501, 5 (1933), sowie die zahlreichen im folgenden beschriebenen Additionen.

[11]) K. Alder und G. Stein, A. 485, 211 (1931); A. 501, 1 (1933); A. 515, 165 (1935); A. 515, 185 (1935).

4. In diesem Zusammenhange verdient endlich auch die Unbeständigkeit der Fulven—Addukte hervorgehoben zu werden. Bereits unter sehr milden Bedingungen, oft schon beim Auflösen in organischen Lösungsmitteln, erleiden sie in beträchtlichem Umfange eine der Dien-Synthese rückläufige Dissoziation in die Komponenten[12]).

Auch dieses Charakteristikum steht, wie in der zweiten der nachfolgenden Untersuchungen dargelegt werden soll, nur im Einklange mit der Formulierung I.

II. Dimethyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid

1. Die Abhängigkeit des sterischen Verlaufes der Anlagerung von der Temperatur

Das vor längerer Zeit von O. Diels und K. Alder[13]) aus Dimethyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid erhaltene Addukt war bei der Inangriffnahme unserer sterischen Untersuchungen das einzige seiner Art, und erst als seine Bearbeitung zu dem überraschenden Schluß führte, daß es, verglichen mit den Addukten einfacher cyclischer Diene, eine „anomale" Konfiguration besitze, haben wir die systematische Suche nach dem Normalprodukt aufgenommen. Seine Isolierung war durch den Umstand erschwert, daß es noch labiler ist als das bereits bekannte Addukt. Erst die schonende Aufarbeitung der bei der Addition von Dimethyl-fulven an Maleinsäure-anhydrid anfallenden Mutterlaugen hat die Isolierung eines neuen Isomeren ermöglicht, das wir im folgenden als „Addukt-B" von dem „Addukt-A" von Diels und Alder unterscheiden[14]).

Über das Verhältnis, in dem die beiden Formen A und B bei der Dien-Synthese des Dimethyl-fulvens auftreten, haben K. Alder und G. Stein[15]), gestützt auf die Versuchsergebnisse von R. Rühmann, die Aussage gemacht, daß beide Isomeren in annähernd gleichen[16]) Mengenverhältnissen auftreten, wenn die Addition „unter den gleichen Bedingungen wie beim Cyclopentadien durchgeführt wird". Diese Angabe bedarf einer Präzisierung. Sie behält ihre Gültigkeit, wenn man das Maleinsäure-anhydrid in eine benzolische Lösung von Dimethyl-fulven portionsweise einträgt, in einem Tempo, daß sich die Reaktionsflüssigkeit auf 50° erwärmt.

Die Angabe der Temperatur ist für den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen in der Fulven-reihe von entscheidender Bedeutung; denn es

[12]) Vgl. die zweite der nachfolgenden Arbeiten, Abs. II und III.

[13]) B. 62, 2081 (1929).

[14]) Wir haben stets das bei den Additionen zuerst ausfallende und daher gewöhnlich am längsten bekannte Addukt ohne Rücksicht auf seine Konfiguration als A-Form bezeichnet.

[15]) l. c.

[16]) 60 Proc. A (*exo*)- und 40 Proc. B (*endo*)-Form.

hat sich gezeigt, daß das Mengenverhältnis, in dem die beiden Isomeren auftreten, von der Temperatur abhängt[17]). Die Erfahrung lehrt, daß mit fallender Temperatur die Ausbeute an B-Form wächst.

Da diese Beziehungen in der zweiten der nachfolgenden Arbeiten eingehender erörtert werden sollen, begnügen wir uns hier mit ihrer bloßen Beschreibung: Führt man die Addition bei 0° aus, so entstehen A- und B-Form in einem Mengenverhältnis von 40 : 60, während sich beim Arbeiten in siedendem Äther die Ausbeuten umkehren. Erhitzt man die Komponenten 1 Stunde lang in siedendem Benzol unter Rückfluß, so entsteht bei einer Gesamtausbeute von etwa 70 Proc. praktisch ausschließlich das A-Isomere. Der Anteil der B-Form beträgt unter diesen Bedingungen höchstens 5—10 Proc.

Diese Angaben mögen hier genügen, um zu zeigen, daß man es in der Hand hat, durch Wahl der Bedingungen das eine oder das andere der beiden Isomeren A und B bevorzugt herzustellen. Sie sind in ihrem äußeren Habitus voneinander verschieden. Das schwerer lösliche A-Addukt bildet gestreckte Kristalltypen, die von den gedrungenen Formen des B-Isomeren sicher zu unterscheiden und im Bedarfsfalle durch mechanische Auslese zu trennen sind. Das ausgezeichnete Kristallisations-vermögen beider Stereomerer kommt dem präparativen und dem analytischen Arbeiten sehr entgegen.

Ihre konfigurative Zuordnung erfolgt nach den bekannten Prinzipien des Lacton-ringschlusses[18]), wobei wir uns im Falle des Fulven—Adduktes zusätzlich die stark abgestufte Geschwindigkeit zunutze machten, mit der die beiden Doppelbindungen der Addukte katalytisch hydriert werden[19]). Den Nachweis, daß dabei die cyclische Doppelbindung im Ringsystem des Bicyclo-[1,2,2]-hepten-Systems zuerst erfaßt wird, konnten wir in allen Fällen mit Hilfe der Phenyl-azid-Reaktion führen.

2. *Der Konfigurationsbeweis für das A(= exo)-Addukt*

Unsere ersten Versuche gingen von der Annahme aus, daß das Addukt A, wie das Addukt aus Maleinsäure-anhydrid und Cyclo-pentadien die *endo*-Konfiguration besitze und daß es sich daher — genau wie jenes — mit 50proc. Schwefelsäure werde lactonisieren lassen zu einer Lactonsäure, der — die Richtigkeit unserer Annahme vorausgesetzt — die Konfiguration (IX) zukommen mußte.

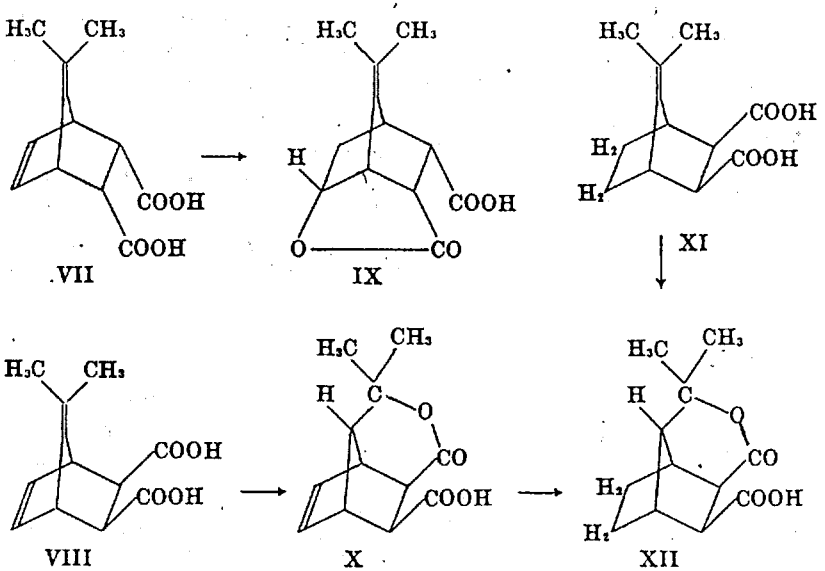
Der Versuch ergab in der Tat eine Lacton-bildung. Zu unserer großen Überraschung zeigte die nähere Untersuchung dieses Lactons jedoch

[17]) Diese Erkenntnis ist erst später von F. W. Chambers und von W. Trimborn (Diss. Köln 1943) beim Studium des Diphenyl-fulvens gewonnen worden. Ihre Übertragung auf das Dimethyl-fulven verdanken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Gäbler.

[18]) K. Alder und G. Stein, A. 504, 228 (1933); A. 514, 1 (1934).

[19]) A. 485, 223 (1931); A. 496, 204 (1932); B. 67, 613 (1934). Angew. Ch. 47, 837 (1934).

bald, daß ihm nicht die Formel IX zukommen konnte. Der erste Schritt zu dieser Erkenntnis war die Beobachtung, daß das aus dem Addukt entstehende ungesättigte Lacton in Form seines Methylesters noch Phenylazid unter Bildung eines Hydrotriazoles addiert. Nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen mußte das Lacton also noch die unveränderte Doppelbindung im Bicyclo-[1,2,2]-hepten-system enthalten, d. h. bei der Lactonisierung ist nicht diese cyclische, sondern die zweite semicyclische $=C<^{CH_3}_{CH_3}$ Isopropyliden-doppelbindung erfaßt worden. Die Lacton-säure von Addukt-A besitzt mithin die Formel X, und eine daraus durch katalytische Hydrierung zu gewinnende Dihydroverbindung ist nach Formel XII zu formulieren[20]).



[20]) Wir haben hier und im folgenden durchgehend alle Lactone, die durch Ringschluß einer *exo*-ständigen Carboxylgruppe nach einem C-Atom der semicyclischen Doppelbindung zustande kommen, als δ-Lactone formuliert und geben einer solchen Auffassung vor derjenigen von γ-Lactonen aus folgendem Grunde den Vorzug. Bei einem Ringschluß nach dem γ-ständigen C-Atom käme die Isopropyl-gruppe über die Bicyclo-hepten-Doppelbindung zu liegen und müßte dann nach älteren Beobachtungen (Alder und Stein, A. **515**, 185 (1935)) das Additionsvermögen dieser Doppelbindung, insbesondere dem Phenylazid gegenüber, erheblich beeinträchtigen, was nach unseren Erfahrungen nicht der Fall ist.

Daß γ,δ-ungesättigte Carbonsäuren, deren δ-C-Atom durch 2 Methylgruppen substituiert ist, in δ-Lactone übergehen, steht auch im Einklange mit Beobachtungen, die an einfacheren, acyclischen Vertretern gemacht worden sind (vgl. R. P. Linstead und H. N. Rydon, Soc. 1933, 580). — Im übrigen ist es für die Ableitung der *exo*-Stellung von Carboxyl-gruppen natürlich gleichgültig, ob γ- oder δ-Lactone vorliegen.

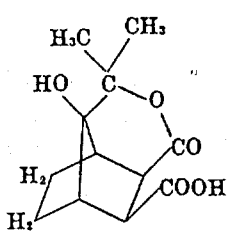
Ein solcher Reaktionsverlauf läßt eine wichtige Folgerung über die sterische Lage der Carboxylgruppen im Addukt-A zu: Der Lactonringschluß nach der semicyclischen Doppelbindung ist nur dann möglich, wenn die ringschließende Carboxyl-gruppe *exo*-Stellung einnimmt (entspr. VIII), aus *endo*-Stellung (entspr. VII) kann er nicht erfolgen.

Mit dieser Ableitung ist für die Kenntnis der Dien-Synthese etwas grundlegend Neues gewonnen: Unter den vielen bisher untersuchten Dien-addukten des Maleinsäure-anhydrides ist das Addukt-A des Dimethyl-fulvens das erste mit exo-ständigen Carboxylgruppen.

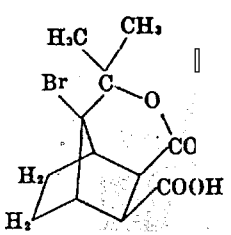
Die eben entwickelte Beweisführung für die Konfiguration des Adduktes-A hat sich in der Folgezeit durch zahlreiche andere voneinander unabhängige Beobachtungen stützen lassen, die im folgenden kurz wiedergegeben werden sollen:

1. Die beiden Operationen Lactonisierung (VIII → X) und Hydrierung (X → XII) führen auch in umgekehrter Reihenfolge der Ausführung zu dem gleichen Lacton. Die partielle Hydrierung von VIII erfaßt nun — wie stets in ähnlichen Fällen beobachtet wurde — die reaktionsfähige cyclische Doppelbindung des Bicyclo-[1,2,2]-hepten-Systems, was sich daraus ergibt, daß das Dihydro-produkt (XI) die Fähigkeit zur Addition von Phenyl-azid verloren hat. Da es andererseits aber noch zur Lactonisierung befähigt ist, muß die Lactonisierung nach der semicyclischen Doppelbindung hin erfolgen und zu XII führen, was wiederum notwendig *exo*-ständige Carboxyl-gruppen im Addukt-A (entspr. VIII) voraussetzt.

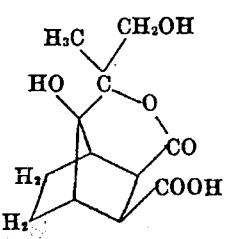
2. Die gleiche Neigung des Dihydro-adduktes-A (XI) zu Ringschlüssen nach Art der Lacton-bildung XI → XII konnte noch bei einer Reihe von anderen Operationen festgestellt werden. So entsteht bei der Addition der Elemente des Wasserstoff-superoxydes an das partiell hydrierte Addukt (XI) erwartungsgemäß unter sofortigem Ringschluß das Oxy-lacton XIII. Das gleiche Oxy-lacton entsteht übrigens auch bei der Einwirkung von Ozon auf das Na-Salz der Adduktsäure-A[21]).



XIII



XIV



XV

[21]) Vgl. hierzu die Bildung von Oxido-verbindungen bei der Ozonisation von Nasalzen ungesättigter Säuren. K. Alder und H. Söll, A. 565, 66 (1949).

3. Die Einwirkung von unterbromiger Säure auf die Dihydro-verbindung (XI) der Adduktsäure-A nimmt den erwarteten Verlauf und führt zu einer Er-mono-carbon-säure (XIV), die durch einen Mono-methylester charakterisiert wurde.

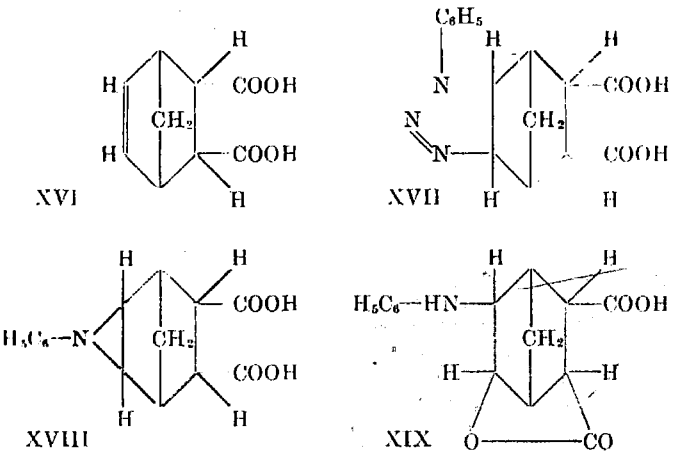
4. Auch die Addition von 2 OH-Gruppen an die partiell hydrierte Dimethylfulven=Maleinsäure-A (XI) mit verd. Permarganat-lösung nach G. Wagner ergibt ein lactonisiertes Oxydationsprodukt. Allerdings ist hier der Verlauf weniger durchsichtig als in den obengenannten Fällen. Aus der Zusammensetzung des Oxydationsproduktes und seines Monomethyl-esters kann man schließen, daß die Oxydation über die primär zu erwartende Glykol-stufe hinausgegangen ist. Vermutlich spaltet das ditertiäre Glykol Wasser ab und die entstehende Doppelbindung addiert ein zweites Mal 2 OH-Gruppen, da sich das schließlich entstehende Lacton (XV) von einer Trioxy-verbindung ableitet.

Ob die Interpretation des Oxydationsverlaufes im einzelnen das Richtige trifft oder nicht, soviel steht jedenfalls fest, daß in dem Endprodukt der Oxydation eine Carboxyl-gruppe in Lactonform vorliegt, da es mit Diazomethan nur einen Monomethylester liefert. Auch dieser Versuch führt also zu dem gleichen Schluß über die *exo*-Stellung der Carboxyl-gruppen im Addukt-A wie die im vorangehenden dargestellten.

5. Die bisher mitgeteilten Argumente für die *exo*-Konfiguration der Carboxyl-gruppen in dem Dimethyl-fulven—Maleinsäure-anhydrid-Addukt gehen alle auf die Beobachtung zurück, daß die Carboxyl-gruppen des Adduktes die ausgesprochene Neigung haben, bei den verschiedensten Operationen nach einem der beiden, die semicyclische Doppelbindung tragenden C-Atome den Lacton-ring zu schließen. Ein von diesen Beobachtungen unabhängiges Argument lieferte der folgende Übergang: Wie bereits vor einer Reihe von Jahren von K. Alder und G. Stein[22]) gefunden wurde, erleiden die Hydrotriazole vom Typus XVII, wie sie durch Addition von Phenyl-azid an Dicarbonsäuren (XVI) entstehen, mit verdünnten Säuren eine charakteristische Zersetzung. Unter Abspaltung von elementarem Stickstoff kommt es primär zur Bildung von Phenyl-iminen (XVIII), deren weitere Veränderung in charakteristischer Weise von der räumlichen Stellung der Carboxyl-gruppen abhängig ist. Ist ihre Lage so, daß ein Lacton-ringschluß möglich ist, so erfolgt sofort der Übergang in ein Amino-lacton (XIX), während anderenfalls die Hydrotriazol-zersetzung beim Phenylimin (XVIII) halt macht. *endo-cis-* und *trans*-Form der Säure (XVI) geben mithin Amino-lacton-*mono* carbonsäuren (Typ XIX), während die *exo-cis*-Säure eine Phenyl-imin-dicarbonsäure (Typ XVIII) liefert[23]). Analyse, insbesondere der Methoxylgehalt des mit Diazomethan veresterten Zersetzungs-produktes lassen also einen Rückschluß auf die Konfiguration der Carboxylgruppen in der Säure (XVI) zu:

[22]) A. 504, 232 (1933); A. 515, 188 (1935).

[23]) Über eine andere Variante dieser Beweisführung siehe die folgende Arbeit, Abs. III, 4.



Die Übertragung dieser Erfahrungen auf das Hydrotriazol aus dem Addukt-A führt zu dem gleichen Schluß auf die räumliche Stellung der Carboxyl-gruppen, wie er oben aus anderen Beobachtungen gezogen worden ist. Die Zersetzung des Hydrotriazoles läßt sich auch hier so leiten, daß die Phenylimin-dicarbonsäure (entspr. XVIII) faßbar ist; d. h. auch im Addukt-A nehmen die Carboxyl-gruppen die *exo*-Stellung ein.

Beim Studium dieser Hydrotriazol-zersetzung haben wir indessen die Beobachtung gemacht, daß sich die primär auftretende Phenylimin-dicarbonsäure unter dem Einfluß der Säure rasch weiter verändert und in eine Mono-carbonsäure übergeht. Für diesen sekundären Übergang stehen vorerst zwei Möglichkeiten offen: Entweder kann eine der beiden *exo*-ständigen Carboxyl-gruppen nach der semicyclischen Doppelbindung hin lactonisieren, wobei der Phenylimin-ring erhalten bliebe; oder der Übergang erfolgt unter Öffnung des Phenylimin-ringes bei gleichzeitiger Wagner-Meerweinscher Umlagerung[24]) und Lacton-bildung im Umlagerungsprodukt.

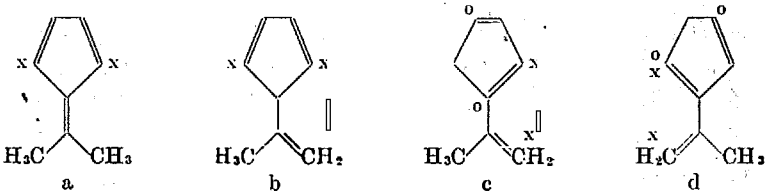
Wir haben eine Untersuchung dieses und ähnlicher Fälle unter dem Gesichtspunkt des Studiums intramolekularer Umlagerungen in Angriff genommen.

3. Der Konfigurationsbeweis für das B(—endo)-Addukt

Für die Struktur des B-Isomeren waren zunächst eine Reihe von Möglichkeiten zu diskutieren, da ja das Dimethyl-fulven durch alleinige Verschiebung von Doppelbindungen in nicht weniger als 4 Formen

[24]) Über die Wagner-Meerweinsche Umlagerung bei Dien-Maleinsäure-anhydrid-Addukten vgl. K. Alder und G. Stein, A. 514, 9 (1934). — Die früher (A. 501, 36 (1933)) von K. Alder und G. Stein beschriebene Hydrotriazol-zersetzung des Adduktes Dimethyl-fulven-Maleinsäure-anhydrid-A —Phenylazid führte damals über die Stufe der Phenylimin-dicarbonsäure hinaus zur Monocarbonsäure (vgl. den experimentellen Teil dieser Arbeit).

(a—d) reagieren kann, von denen ein Teil sogar in doppelter Weise[25]) mit Maleinsäure-anhydrid unter 1,4-Addition in Reaktion zu treten vermag:

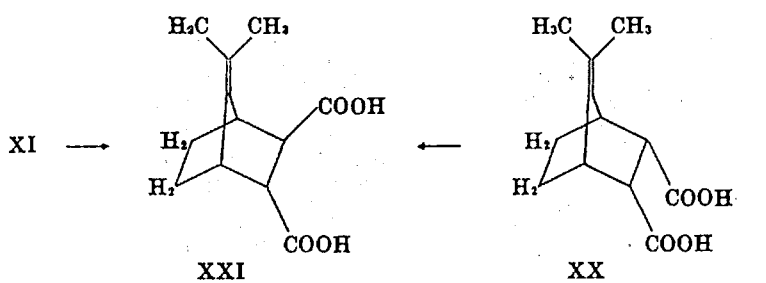


Es ist uns gelungen, zwischen diesen Möglichkeiten auf ähnliche Weise zu entscheiden, wie dies oben allgemein für die verschiedenen Varianten der Addition des Grundtypus a geschehen ist.

Aus der Tatsache, daß das — partiell oder total hydrierte — Isomere der B-Reihe nur eine Methyl-ester-säure gibt, ist die symmetrische Lage beider Carboxyl-gruppen zueinander erwiesen, wodurch Addukte, die sich von c oder d ableiten, ausgeschlossen sind. Die Entscheidung zwischen a und b liefert die Beobachtung, daß das partiell hydrierte Isomere der B-Reihe beim Ozonabbau 80 Proc. der erwarteten Menge Aceton liefert. Es muß sich also wie das A-Isomere von dem echten Fulven-typus a ableiten. Offenbar sind die beiden Addukte von Maleinsäure-anhydrid an Dimethyl-fulven miteinander strukturidentisch und ihre Verschiedenheit ist sterischer Art.

Diese Schlußfolgerung hat sich durch die im folgenden dargestellten Beziehungen zwischen den beiden Isomeren ausbauen und bestätigen lassen.

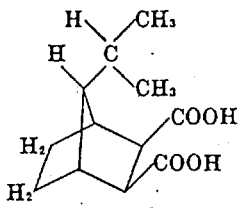
Da wir oben für das Isomere der A-Reihe (VIII) bzw. für dessen Dihydro-verbindung (XI) die *exo*-Stellung der Carboxyl-gruppen beweisen konnten, kann die Säure der B-Reihe nichts anderes vorstellen als die zugehörige *endo*-Form (VII); die durch partielle Reduktion daraus entstehende Dihydro-verbindung hat die Konstitution und Konfiguration XX. Erwartungsgemäß entsteht aus beiden Säuren (XI) und (XX) bei der Umlagerung einer Carboxyl-gruppe die gleiche *trans*-Form:



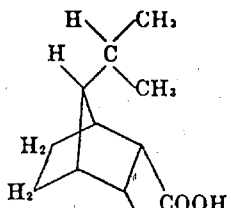
[25]) Die Additionsstellen sind der Kürze halber mit den Zeichen × × bzw. oo markiert.

Um diese grundlegende Beziehung noch weiter zu stützen, wurden beide partiell hydrierten Addukte einer zweiten katalytischen Reduktion unterworfen, wobei beide unter Aufnahme von zwei weiteren Wasserstoffatomen in die total hydrierten Formen übergehen.

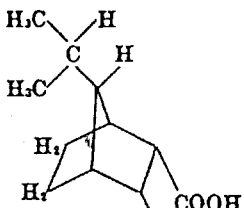
Hierbei ist ein bemerkenswerter Unterschied im Verhalten der beiden Stereoisomeren A und B beobachtet worden. Während nämlich das *exo*-Isomere-A (VIII) nur eine Tetrahydro-Verbindung (XXII) liefert, entstehen aus der *endo*-Form (VII) zwei (XXIII und XXIV), die sich lediglich durch die Stellung der Isopropyl-gruppe in der Brücke voneinander unterscheiden können:



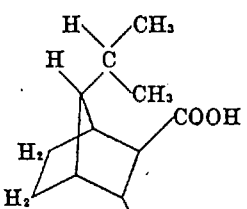
XXII



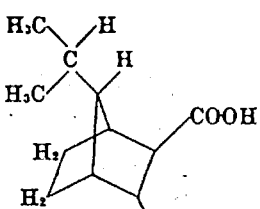
XXIII



XXIV



XXV



XXVI

Von den beiden aus der *endo*-Form entstehenden Isomeren (XXIII und XXIV) geht das eine erwartungsgemäß in die gleiche *trans*-Säure (XXV) über, die man auch aus dem Hydrierungs-produkt (XXII) der *exo*-Reihe erhält. In dieser Identität liegt ein weiterer Beweis dafür, daß die Isomerie der beiden Dimethyl-fulven—Maleinsäure-anhydrid-Addukte A und B eine reine Stereoisomerie vorstellt, die allein durch die verschiedene (*endo-cis*- und *exo-cis*-) Stellung der Carboxyl-gruppen in beiden Fällen bedingt ist.

Die räumliche Stellung der Isopropyl-gruppe in XXII über den Carboxyl-gruppen — ist willkürlich angenommen, es sei denn, daß man in der alleinigen Bildung von XXII aus VIII eine sterische Hinderung der Wasserstoffaddition durch die Carboxyl-gruppen und damit auch einen Anhaltspunkt für die Konfiguration der Isopropyl-gruppe in XXII bzw. XXIII erblickt.

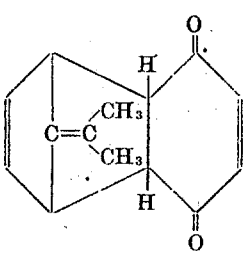
Die *trans*-Säure (XXVI) mit der entgegengesetzten Lage der Isopropyl-gruppe entsteht durch Carboxyl-umlagerung aus der zweiten *endo-cis*-Tetrahydro-säure (XXIV). Bemerkenswerterweise konnte sie auf zwei anderen Wegen erhalten werden: einmal dadurch, daß das doppelt ungesättigte Addukt der A-Reihe zuerst in die *trans*-Form überführt und erst in der umgelagerten Säure beide Doppelbindungen abgesättigt wurden. Der zweite Weg, der gleichfalls zur *trans*-Säure (XXVI) führt, geht ebenfalls vom Addukt A aus, das zunächst partiell hydriert, dann in die *trans*-Form umgelagert und schließlich nochmals hydriert wird. Hierbei entstehen zwar die beiden *trans*-Säuren (XXV und XXVI) nebeneinander, XXVI jedoch in größerer Menge, so daß sie leicht isoliert werden kann.

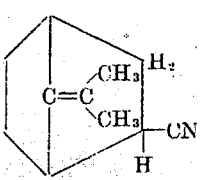
III. Neue Diensynthesen mit Dimethyl-fulven

Im Laufe der Entwicklung dieser und der nachfolgenden Untersuchung wurde das Reaktionsvermögen des Dimethyl-fulvens auch anderen philodienen Partnern gegenüber untersucht, und zwar zunächst allein unter strukturchemischen Gesichtspunkten.

Das Ergebnis dieser Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Fulvene allgemein und das Dimethyl-fulven im besonderen überraschend reaktionsfähige Dien-komponenten vorstellen, auch solchen Partnern gegenüber, die — wie etwa das p-Chinon und das Acrylsäurenitril — dem Maleinsäure-anhydrid an Reaktionsvermögen nachstehen. Die aus diesen Reaktionen hervorgehenden Addukte (XXVII und XXVIII) sind im experimentellen Teil beschrieben. Sie bieten einer eingehenden Untersuchung zweifellos manchen Anreiz:

XXVII

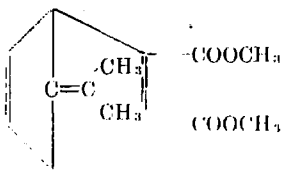
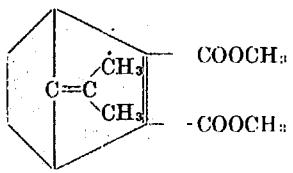




XXVIII

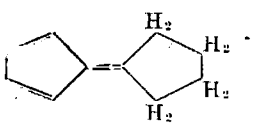
Das gleiche gilt für ein Addukt (XXIX), das sich aus Dimethyl-fulven und Acetylen-dicarbonsäure-dimethyl-ester in bemerkenswert glatter

Reaktion bildet. Seine partielle katalytische Hydrierung führt zum Ester XXX.

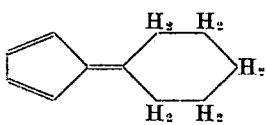
XXIX  XXX 

IV. Pentamethylen- und Tetramethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid

Das Penta- und das Tetra-methylen-fulven (XXXII und XXXI) entstehen nach E. P. Kohler und J. Kable [26]) durch Kondensation von Cyclopentadien mit Cyclo-hexanon- bzw. Cyclo-pentanon. Auch die Diensynthese der beiden Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäure-anhydrid ist von den gleichen Autoren durchgeführt. Sie erhielten in beiden Fällen je ein Addukt, das nach partieller Hydrierung beim Abbau mit Ozon Cyclo-hexanon bzw. Cyclo-pentanon ergibt, wodurch die Konstitutionen sichergestellt sind.



XXXI



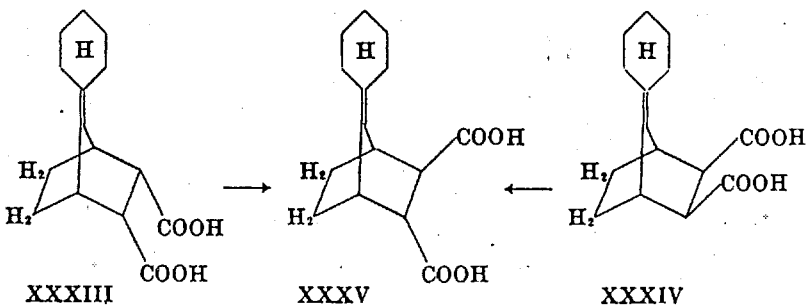
XXXII

Unsere Erkenntnisse über den sterischen Verlauf der Diensynthese beim Dimethyl-fulven haben uns veranlaßt, auch beim Penta- und beim Tetra-methylen-fulven die Suche nach übersehenen Isomeren aufzunehmen. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse teilen wir im folgenden nur insoweit mit, als sie das Bild der aliphatischen Fulvene bei der Dien-Synthese abrunden. Dabei beschränken wir uns, um Wiederholungen zu vermeiden, auf das Notwendigste[27]).

[26]) l. c.

[27]) Die experimentellen Untersuchungen dieses Kapitels sind im wesentlichen in der Diss. R. Rühmann, Bonn, 1939, enthalten. Das Hauptergebnis, die Aufhebung der sterischen Selektivität auch bei dieser Dien-Synthese findet sich bei K. Alder und G. Stein, Angew. Chem. 50, 514 (1937). — In einer uns erst vor kurzem durch ein Referat bekannt gewordenen Untersuchung haben R. B. Woodward und H. Baer, Am. Soc. 66, 645 (1944) die Dien-Synthese des Pentamethylen-fulvens mit Maleinsäure-anhydrid untersucht. Sie gehen von den Angaben von Alder und Stein (l. c.) aus, deren experimentelle Unterlagen sie vermissen. Ihre Resultate stimmen in den Hauptpunkten mit den unsrigen überein. Auf gewisse Differenzen in einigen Einzelheiten weisen wir im experimentellen Teil hin, auf andere werden wir bei späterer Gelegenheit zurückkommen.

Im Fall des Pentamethylen-fulvens liegt eine sehr weitgehende Parallele zum Dimethyl-fulven vor. Es ist uns geglückt, neben dem Addukt-A von Kohler und Kable ein zweites Isomeres-B aufzufinden und beide Formen zueinander in Beziehung zu setzen: Beide addieren als Bicyclo-[1,2,2]-hepten-abkömmlinge Phenylazid unter Hydro-triazolbildung und verlieren diese Fähigkeit nach der partiellen katalytischen Hydrierung. Die Dihydro-verbindungen erfüllen die fundamentale Beziehung, die zwischen *endo-exo*-Isomeren besteht: sie ergeben beide die gleiche *trans*-Form:



Die konfigurative Zuordnung der beiden Isomeren erfolgte nach den gleichen Prinzipien, wie sie auch zur Unterscheidung der Dimethyl-fulven-Addukte Anwendung fanden. Von ihnen erwähnen wir nur die folgenden zwei:

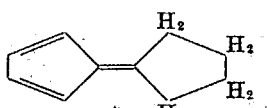
1. Das (nichthydrierte) Addukt-B liefert bei der Behandlung mit 50proc. Schwefelsäure eine Lacton-säure (analog X), die als Monomethylester noch zur Phenylazid-addition befähigt ist und daher ein Bicyclo-[1,2,2]-hepten-derivat vorstellt. Die Lactonisierung entspricht ganz den Übergängen VIII → X beim Dimethyl-fulven und führt zu der gleichen Schlußfolgerung: Das Addukt-B des Pentamethylen-fulvens ist — wie das Addukt-A des Dimethyl-fulvens — die *exo*-Form.

2. Das hydrierte Addukt-B (XXXIV) des Pentamethylen-fulvens gibt bei der Behandlung mit HOEr eine Er-lacton-säure, ein Übergang, der analog VIII → XIV zu formulieren ist und gleichfalls auf *exo*-ständige Carboxyl-gruppen im Addukt-B schließen läßt.

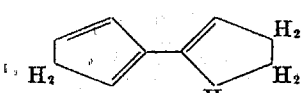
Der Vergleich des Pentamethylen- mit dem Dimethyl-fulven bliebe in einem entscheidenden Punkte unvollständig, wenn er sich nicht auch auf die relative thermische Beständigkeit der beiden Formen erstreckte. Wie wir fanden, herrscht auch in diesem Punkte bei beiden Typen Analogie dergestalt, daß die *endo*-Form (B beim Dimethyl-, A beim Pentamethylen-fulven) bereits beim Kochen in Benzol-lösung in das *exo*-Isomere übergeht.[28])

[28]) Auf quantitative Unterschiede bei diesen Übergängen werden wir später zurückkommen.

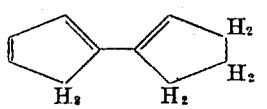
Soweit die Parallele der beiden aliphatischen Fulvene! Die Einbeziehung des Tetramethylen-fulvens in diesen Vergleich soll heute noch nicht erfolgen. Beim Studium dieses Fulvens haben sich — zu den bekannten — neue Gesichtspunkte hinzugesellt, die das Bild seiner Dien-Synthese zwar einerseits nicht unerheblich komplizieren, es auf der anderen Seite jedoch wiederum besonders reizvoll gestalten. Wir möchten einer in Kürze geplanten Mitteilung der Ergebnisse hier im einzelnen nicht vorgreifen, sondern uns damit begnügen, das beim Studium des Tetramethylen-fulvens[29]) hervortretende neue Moment zu charakterisieren. Die Symmetrie im Aufbau des aus zwei Fünfringen gebildeten Ringskelettes läßt gerade bei diesem Kohlenwasserstoff — im Vergleich zu dem weniger symmetrischen Dimethyl- und Pentamethylen-fulven — eine gesteigerte Labilität in der Lage der Doppelbindungen voraussehen. In der „Normalform (XXXVIa)" sind sie auf einer Molekül-hälfte angehäuft. Eine solche Formation neigt dazu, durch Wanderung von Elektronen und Protonen gleichmäßigere Verteilung der Doppelbindungen über beide Kerne anzustreben. Auf diese Weise sind, selbst wenn man an der Erhaltung der Konjugation aller drei Doppelbindungen festhält, nicht weniger als 4 Anordnungen (XXXVI a—d) möglich.



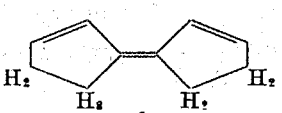
XXXVIa



b



c



d

Die bisher bei der Dien-Synthese des Tetramethylen-fulvens isolierten Addukte — darunter solche von 1 Molekül Fulven mit 2 Molekülen Maleinsäure-anhydrid — spiegeln diese Verhältnisse wieder. Ihre Bearbeitung ist weit fortgeschritten. Sie sollen der Gegenstand einer besonderen Mitteilung werden.

Beschreibung der Versuche

Dimethyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid

1. *In Ätherlösung bei 38°.* Zu einer Lösung von 5 g Dimethyl-fulven in 25 ccm Äther werden 5 g Maleinsäure-anhydrid hinzugefügt. Durch die alsbald einsetzende Reaktion tritt eine Erwärmung des Ansatzes auf 38° ein. Wenn die

[29]) Auch ein Teil des heute vorliegenden Materials über diesen Gegenstand findet sich bereits in der Diss. R. Rühmann (l.c.); inzwischen hat F. Brochhagen, an diese Grundlagen anknüpfend, die älteren Resultate erfolgreich weiterentwickelt.

Temperatur abklingt, beginnt die Abscheidung der wohldefinierten Nadeln des Adduktes-A. Man überläßt den Ansatz 24 Stdn. lang sich selbst und saugt das Kristallisat ab. Dabei kann es vorkommen, daß die derben Brocken des in Äther leichter löslichen Adduktes-B teilweise bereits im ersten Kristallisat mit enthalten sind. Sie können durch mechanische Auslese bequem abgetrennt werden. Die ätherische Mutterlauge scheidet bei langsamem Eindunsten die B-Form des Adduktes neben geringen Mengen des A-Isomeren ab.

Gesamtausbeute bei dieser Arbeitsweise 5,9 g (= 61 Proc. d. Th.); davon 3,3 g *exo*- und 2,6 g *endo*-Form.

2. *Einstündiges Erhitzen in siedendem Äther.* 2 vorgewärmte Lösungen von 5 g Dimethyl-fulven und 5 g Maleinsäure-anhydrid in je 25 ccm Äther werden zusammengefügt und 1 Stde. lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Hierauf wird der Äther sofort i. V. solange abgedampft, bis die Kristallisation beginnt. Wie bei Versuch 1 fällt auch hier zunächst die reine A-Form aus, während sich das Isomere-B in den Mutterlaugen anreichert.

Gesamtausbeute 6,6 g (= 67,8 Proc. d. Th.); davon 3,8 g *exo*- und 2,8 g *endo*-Form.

3. *Addition bei 0°.* In eine Suspension von 5 g Maleinsäure-anhydrid in 50 ccm Äther werden bei 0° unter lebhaftem Turbinieren portionsweise 5 g Dimethyl-fulven eingetragen. Nach 24 Stdn. saugt man von dem abgeschiedenen A-Isomeren ab und gewinnt aus den Mutterlaugen die B-Form.

Gesamtausbeute 6 g (= 62 Proc. d. Th.); davon 2,6 *exo*- und 3,4 g *endo*-Form.

4. *Addition in siedendem Benzol.* Wird der gleiche Ansatz von 5 g Dimethyl-fulven und 5 g Maleinsäure-anhydrid in 50 ccm Benzol 1 Stde. lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so erhält man bei einer Gesamtausbeute von 6,9 g (= 71 Proc. d. Th.) 6,2 g *exo*- und etwa 0,7 g *endo*-Form.

5. *Erhitzen der reinen endo-Form in Äther.* 0,5 g *endo*-Addukt-B werden in etwa 12 ccm Äther 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Lösung bleibt fast farblos. Bei der Aufarbeitung erhält man das Ausgangsmaterial unverändert wieder zurück.

6. *Überführung der endo-Form-B in das exo-Isomere-A.* Werden 0,5 g *endo*-Addukt-B in 3 ccm Benzol 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so erhält man beim Abdampfen 0,3—0,4 g[30]) *exo*-Verbindung A.

7. *Erhitzen der reinen exo-Form in Benzol.* 1 g *exo*-Form-A wird in 6 ccm Benzol 3 Stdn. lang zum Sieden erhitzt. Es werden mindestens 0,8 g unveränderte *exo*-Form zurückgewonnen.

Charakterisierung der beiden Isomeren

Das *exo*-Isomere-A ist bereits bei Diels und Alder[31]) beschrieben. Es stellt wohlausgebildete farblose Nadeln vom Schmp. 137° (aus Essigester) vor. Verglichen mit der *endo*-Form, zeigt es in Essigester die geringere Löslichkeit. Seine Lösungen in siedendem Essigester bleiben farblos im Gegensatz zu denjenigen des *endo*-Isomeren-B, die die gelbe Farbe des Fulvens annehmen.

[30]) Wir sind darum bemüht, das Gleichgewicht *endo*-Form $\rightleftarrows$ *exo*-Form zahlenmäßig genau festzulegen.

[31]) B. 62, 2081 (1929).

Die bislang unbekannte *endo*-Form-B bildet nach dem Umkristallisieren aus Essigester (wobei längeres Erhitzen tunlichst zu vermeiden ist) große viereckige Platten vom Schmp. 112°.

$C_{12}H_{14}O_3$ (204) Ber. C 70,6 H 5,9
Gef. » 70,5, 70,4 » 6,0, 6,0

Die freie Säure-B (VII) schmilzt bei 139° (u. Z.).

$C_{12}H_{14}O_4$ (222) Ber. C 64,8 H 6,3
Gef. » 65,0, 64,9 » 6,3, 6,3

A- (=exo)-*Reihe* (entspr. VIII).

1. *Freie Säure.* Zur Darstellung der freien Säure wird 1 g Addukt-A in Sodalösung aufgenommen. Beim Ansäuern der Lösung fällt die freie Säure A als farblose Kristallmasse aus, die sofort den richtigen Schmp. von 157° (unter Aufschäumen) zeigt. Sie läßt sich aus Acetonitril oder Essigester umkristallisieren.

2. *Methylester-säure.* 5 g Addukt-A werden 5 Stdn. unter Rückfluß mit 50 ccm Methanol (puriss.) gekocht. Nach dem Verdampfen des Methanols bleibt die Methylester-säure quantitativ als farblose Kristallmasse vom Schmp. 124° zurück.

3. *Dimethyl-ester.* Die eben beschriebene Methylester-säure wird so lange mit einer ätherischen Diazomethan-lösung versetzt, bis sie vollständig in Lösung gegangen ist. Beim Verdampfen des Äthers erhält man den Dimethyl-ester-A als farblose Kristallmasse vom Schmp. 66°.

4. *Partielle Hydrierung des Dimethylesters-A.* 3 g des Dimethyl-esters werden in Essigester-lösung mit einem nach Busch-Stöve[32]) hergestellten Katalysator partiell hydriert. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff filtriert man vom Katalysator ab und dampft das Filtrat i. V. zur Trockne ein. Dabei bleibt der partiell hydrierte Dimethyl-ester-A als farblose Kristallmasse vom Schmp. 114° (aus Essigester) zurück.

5. *trans-Säure.* 2 g des unter 3 dargestellten Dimethyl-esters werden in die *trans*-Säure umgelagert. Zu diesem Zweck kocht man ihn unter Rückfluß 3 Stdn. in einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Methanol, versetzt den Ansatz danach mit Wasser, erhitzt nochmals ½ Stde. und dampft alsdann das Methanol ab. Die wässerig-alkalische Lösung wird zunächst alkalisch ausgeäthert, dann angesäuert und schließlich mit Essigester erschöpfend ausgezogen. Engt man die Essigesterlösung nach dem Trocknen ein, so erhält man die *trans*-Säure, die aus Essigester umkristallisiert bei 206° (u. Zers.) schmilzt. Wegen der Zersetzlichkeit des Adduktes verläuft diese Umlagerung wenig befriedigend.

6. *Perhydrierung der trans-Säure.* 0,7 g der *trans*-Säure vom Schmp. 206° werden in Eisessig gelöst und mit Pt-oxyd in einer Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt. Die Aufnahme der für 4 Atome berechneten Menge Wasserstoff erfolgt sehr schnell. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird das Filtrat i. V. zur Trockne eingedampft. Dabei hinterbleibt ein farbloser Rückstand, der noch unscharf schmilzt und ein Gemisch vorstellt.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester erhält man die reine Perhydro-*trans*-säure vom Schmp. 205°. Mit der Perhydro-*trans*-säure (XXV)

[32]) B. 49, 1064 (1916).

vom Schmp. 209° (s. S. 22) gemischt, tritt eine starke Depression des Schmelzpunktes ein.

Erwartungsgemäß erweist sie sich gegen verd. sodaalkalische Permanganatlösung als gesättigt.

7. *cis-Lacton* (X): Das Addukt-A vom Schmp. 137° wird 48 Stdn. mit 50proc. Schwefelsäure geschüttelt. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser filtriert man vom Ungelösten ab, das, wie die Mischprobe zeigt, unverändertes Ausgangsmaterial darstellt. Das Filtrat wird nunmehr mit Essigester ausgezogen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Essigesters erhält man das *cis*-Lacton (X) als farblose Kristallmasse vom Schmp. 202°.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222) Ber. C 64,9 H 6,3
Gef. » 64,9 » 6,3

8. *Hydrierung des cis-Lactons* (X) *zu* (XII). 1,5 g des *cis*-Lactons vom Schmp. 202° werden in einer Essigesterlösung mit Pt-oxyd als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. V. eingedampft. Der Rückstand, eine farblose Kristallmasse, stellt das perhydrierte *cis*-Lacton (XII) vor, das bei 176° schmilzt.

$C_{12}H_{16}O_4$ (224) Ber. C 64,3 H 7,1
Gef. » 64,3 » 7,1

Das hydrierte Lacton erweist sich in sodaalkalischer Lösung gegen eine verdünnte K-permanganat-lösung als gesättigt.

9. *Veresterung des cis-Lactons.* 2 g des *cis*-Lactons vom Schmp. 202° werden mit Diazomethan verestert. Hierbei fällt der Lacton-monomethyl-ester bereits zum Teil aus der ätherischen Lösung aus. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Lacton-ester aus Ligroin umkristallisiert und schmilzt dann bei 156°.

10. *trans-Lacton.* 1,7 g des *cis*-Lacton-esters werden mit Na-methylat umgelagert. Das so erhaltene rohe *trans*-Lacton schmilzt noch sehr unscharf (155—162°). Erst beim Umkristallisieren aus Essigester erhält man eine Spitzenfraktion, die scharf bei 171° schmilzt und das reine *trans*-Lacton (entspr. X) vorstellt. Der unscharfe Schmelzpunkt des Rohproduktes ist auf das Vorhandensein von etwas unverändertem *cis*-Lacton (Schmp. 202°) zurückzuführen, das durch Umkristallisieren vollkommen entfernt und in den letzten Mutterlaugen nachgewiesen werden konnte.

11. *Hydrierung des trans-Lactons.* 0,3 g des *trans*-Lactons werden in wenig Eisessig gelöst und unter Zusatz von etwas Pt-oxyd in einer Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme der für die Absättigung von einer Doppelbindung erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. V. zur Trockne eingedampft. Dabei hinterbleibt ein farbloses Öl, das beim Verreiben mit Essigester kristallinisch erstarrt. Das hydrierte *trans*-Lacton (entspr. XII) schmilzt bei 174—176° und nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 176—178°. Mit dem Hydrierungsprodukt des *cis*-Lactons (XII) vom Schmp. 176° gemischt, wird eine Depression von etwa 35° beobachtet.

12. *Addition von Phenylazid an den cis-Lacton-ester.* Eine Probe des unter 9 beschriebenen *cis*-Lacton-esters wird in Essigester gelöst und mit einigen Tropfen Phenylazid versetzt. Nach 24 Stdn. fällt das Hydro-triazol als farblose Kristallmasse vom Schmp. 209° aus. Mit dem Hydro-triazol aus Phenylazid und dem Addukt-A vom Schmp. 214° (s. den nächsten Absatz) gemischt, tritt eine Depression um etwa 20° ein.

13. *Addition von Phenylazid an das Addukt-A.* 2 g Addukt-A werden in Essigester gelöst und mit 2 g Phenylazid versetzt[33]). Nach 24 Stdn. fällt beim Animpfen das Additionsprodukt aus. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester zeigt es den Schmp. von 214° (u. Zers.).

Das so erhaltene Hydro-triazol (analog XVII) wird unter schwachem Erwärmen in verd. Natronlauge gelöst. Die gekühlte Lösung wird mit verd. Essigsäure angesäuert, wobei unter lebhafter Stickstoff-entwicklung Zersetzung eintritt. Das Zersetzungsprodukt, die Phenylimin-dicarbonsäure (analog XVIII), scheidet sich bereits während der Reaktion kristallinisch ab und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus wässerigem Methanol bei 184°.

Ein Teil der Phenylimin-dicarbonsäure wird mit ätherischer Diazomethanlösung verestert. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt der Dimethylester kristallin zurück. Er schmilzt bei 143°.

$C_{20}H_{23}O_4N$ (341) Ber. C 70,4 H 6,7 N 4,1 2 OCH_3 18,2
Gef. » 70,4 » 6,9 » 4,3 » 17,8

Wird der oben beschriebene Versuch dahin abgeändert, daß man die ausgeschiedene Phenylimin-dicarbonsäure (analog XVIII) nicht absaugt, sondern mit dem tropfenweisen Zusatz von Eisessig so lange fortfährt, bis Lösung eingetreten ist, so erhält man als Umwandlungsprodukt der Phenylimin-dicarbonsäure eine Lacton-mono-carbonsäure.

Um sie zu isolieren, verdünnt man die Lösung mit Wasser und engt sie i. V. etwas ein. Dabei beginnt alsbald die Kristallisation, die rasch vollständig wird. Nach dem Absaugen und Umlösen aus wässerigem Methanol bildet die Lacton-mono-carbonsäure schöne farblose Kristalle vom Schmp. 223°.

Den Mono-methylester der Verbindung erhält man mit Diazomethan. Er bildet nach dem Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 227°.

$C_{19}H_{21}O_4N$ (327) Ber. C 69,7 H 6,4 N 4,3 1 OCH_3 9,5
Gef. » 69,4 » 6,4 » 4,5 » 9,4

Partielle Reduktion des Adduktes-A

Das Addukt-A (entspr. VIII) wird in Essigester gelöst und nach Zusatz von etwas palladiniertem Ca-carbonat in einer Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt. Die Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff erfolgt sehr schnell. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird die Essigesterlösung i. V. zur Trockne eingedampft, wobei die Dihydro-verbindung als farblose Kristallmasse zurückbleibt, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 138° schmilzt.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206) Ber. C 69,9 H 6,8
Gef. » 70,1 » 7,0

1. *Freie Säure* (XI). 2 g des Dihydro-anhydrides und 5 g Soda werden in Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbad aufgelöst. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt die freie Säure aus, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 184° unter Wasserabspaltung schmilzt.

2. *Methylester-säure.* 3 g des Dihydro-anhydrides werden 5 Stdn. unter Rückfluß mit 40 ccm Methanol gekocht. Nach dem Verdampfen des Methanols Kristalle vom Schmp. 135°. Ausbeute 3 g.

[33]) K. Alder und G. Stein, A. 501, 36 (1933); der dort angegebene Zersetzungspunkt ist etwas zu niedrig.

Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroin auf die Anwesenheit eines zweiten Isomeren geprüft, ohne daß sich dabei irgendwelche Anzeichen für das Vorliegen eines solchen ergaben. Die reine Methylester-säure schmilzt bei 138°.

3. *Dimethyl-ester.* Die Methylester-säure wird so lange mit einer ätherischen Diazomethan-lösung versetzt, bis sie vollständig gelöst ist und die gelbe Farbe der Diazomethan-lösung etwa 1 Stde. erhalten bleibt. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man den Dimethyl-ester als farblose Kristallmasse vom Schmp. 108°.

4. *trans-Säure.* 2 g Dimethyl-ester werden mit Na-methylat in die *trans*-Säure umgelagert, die, aus Essigester umkristallisiert, bei 171° schmilzt.

5. *Hydrierung der trans-Säure.* 0,5 g der *trans*-Säure vom Schmp. 171° werden in Essigester gelöst und mit etwas Pt-oxyd in einer Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme der für 2 Atome berechneten Menge Wasserstoff, die verhältnismäßig langsam erfolgt, wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat i. V. zur Trockne eingedampft.

Die total hydrierte *trans*-Säure erweist sich als gesättigt gegen K-permanganat. Sie schmilzt roh bei 193°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester erhält man eine Spitzenfraktion vom Schmp. 205°.

Diese Perhydro-*trans*-säure erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit der oben (S. 17) beschriebnen Perhydro-*trans*-säure (XXVI).

Beim Eindampfen der Essigester-Mutterlaugen erhält man eine niedriger (180—185°) schmelzende, ebenfalls gesättigte Säure, die mit großer Wahrscheinlichkeit ein Gemisch der *trans*-Säure vom Schmp. 205° (XXVI) mit der weiter unten (S. 22) beschriebenen *trans*-Säure vom Schmp. 209° (XXV) vorstellt.

6. *Oxydation von* (XI) *mit K-permanganat zu* (XV). 7,5 g des Dihydro-anhydrides (Schmp. 138°) werden mit etwas mehr als der berechneten Menge Soda in Wasser gelöst. Zu dieser mit Eis gekühlten Lösung läßt man unter kräftigem Rühren so lange 4proc. K-permanganat-lösung zutropfen, bis die violette Farbe eine Stunde lang bestehen bleibt. Nach beendeter Oxydation filtriert man vom Braunstein ab, der zur vollkommenen Entfernung des Oxydationsproduktes noch zweimal mit Wasser ausgekocht wird. Die vereinigten Filtrate dampft man nach dem Ansäuern i. V. zur Trockne ein. Der trockene Rückstand wird alsdann 2 Stdn. lang mit Essigester extrahiert. Nach dem Verdampfen des Essigesters i. V. hinterbleibt ein gelb gefärbtes, öliges Oxydations-produkt, aus dem sich beim Verreiben mit Acetonitril farblose Kristalle vom Schmp. 205° (unter Aufschäumen) abscheiden.

$C_{12}H_{16}O_6$ (256) Ber. C 56,3 H 6,2
Gef. » 56,2 » 6,3

7. Methylester des Oxydations-produktes (XV). Eine Probe des Oxydations-produktes wird mit ätherischer Diazomethan-lösung in den Monomethylester überführt, der aus Ligroin-Essigester umkristallisiert, bei 150° schmilzt.

$C_{13}H_{18}O_6$ (270) Ber. C 57,8 H 6,6 1 OCH_3 11,5
Gef. » 57,7 » 6,7 » 11,8

Bei einem der Oxydations-versuche wurde etwas entstandenes Aceton dadurch nachgewiesen, daß man nach beendeter Oxydation zunächst Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch leitete. In dem Destillat ließen sich mit Hilfe von p-Nitro-phenylhydrazin kleine Anteile von Aceton nachweisen.

8. Oxydation des Dihydro-anhydrides-A (entspr. XI) mit Wasserstoff-superoxyd. 2 g des Dihydro-anhydrides vom Schmp. 138° werden in

5 g Eisessig suspendiert. Unter starkem Rühren läßt man zu dieser Suspension bei 30—40° eine Mischung von 1,5 g 30proc. Wasserstoff-superoxyd, 1,5 g Eisessig und 0,2 g Schwefelsäure hinzutropfen. Bei stärkerer Erwärmung muß man erforderlichenfalls mit Eis kühlen. Im Verlauf einer halben Stunde ist das Anhydrid vollständig in Lösung gegangen.

Hierauf wird die Lösung noch 2 Stunden auf 50—60° erwärmt. Dann verdünnt man den Ansatz mit 250 ccm Wasser und fällt die Schwefelsäure durch die berechnete Menge Ba-chlorid aus. Nach dem Abfiltrieren von Ba-sulfat wird das Filtrat i. V. zur Trockne eingedampft und der Rückstand einige Male mit Essigester extrahiert. Aus der conc. Essigesterlösung scheidet sich beim Erkalten das Oxydations-produkt (XIII) als farblose Kristallmasse vom Schmp. 252° ab.

9. *Oxydation von XI mit Ozon.* 2 g des Dihydro-anhydrides-A (Schmp. 138°) und 5 g Soda werden unter Erwärmen in 75 ccm Wasser gelöst. Beim Erkalten der Lösung fällt zunächst ein Teil des schwerlöslichen Na-salzes wieder aus. In diese Suspension leitet man jetzt 9 Stunden lang einen Ozonstrom ein, zuerst unter Eis-, später unter Wasserkühlung. Falls nach dieser Zeit noch ungelöste Reste des Ausgangssalzes vorhanden sind, filtriert man von ihnen ab und unterwirft sie einer erneuten Ozonisation. Die wäßrige Lösung wird zunächst alkalisch ausgeäthert, angesäuert und i. V. zur Trockne gebracht. Man extrahiert den trockenen Rückstand einige Stunden mit Essigester. Beim Verdampfen des Lösungsmittels erhält man einen kristallinen Rückstand vom Schmp. 250°, der nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 252° schmilzt. Im Gemisch mit dem unter 8 erhaltenen Oxydations-produkt wurde keine Schmelzpunkts-depression beobachtet.

$C_{12}H_{16}O_5$ (240) Ber. C 60,0 H 6,7
Gef. » 59,8 » 6,9

Eine Probe dieses Oxydations-produktes wird mit Diazomethan verestert. Der so erhaltene Mono-methylester bildet, aus Methanol umkristallisiert, wohlausgebildete, farblose Kristalle vom Schmp. 201°.

$C_{13}H_{18}O_5$ (254) Ber. C 61,4 H 7,1 1 OCH_3 12,6
Gef. » 61,3 » 7,1 » 12,6

10. *Brom-lacton-säure* (XIV). 3 g Dihydro-anhydrid-A werden in einer Sodalösung (8 g Soda in 50 ccm Wasser) gekocht, wobei das schwer lösliche Na-salz der Säure (XI) ausfällt. Diese Suspension trägt man unter Eiskühlung in eine aus 4 ccm Brom und 200 ccm einer gesättigten Sodalösung bereiteten Lösung von Na-hypobromit ein und überläßt den Ansatz bei 0° sich selbst. Nach etwa 2 Stdn. säuert man ohne Rücksicht auf noch vorhandene feste Anteile mit Salzsäure an, wobei die Brom-lacton-säure (XIV) in Freiheit gesetzt wird. Eine gleichzeitige Br-abscheidung wird durch Zusatz von etwas Na-bisulfit entfernt.

Die Br-lactonsäure (4,3 g) bildet nach dem Umkristallisieren aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 202° (u. Z.). Sie erweist sich als beständig gegen eine sodaalkalische K-permanganat-lösung. Mit Diazomethan liefert sie einen Mono-methylester vom Schmp. 141° (aus Methanol).

$C_{13}H_{17}O_4Br$ (317) Ber. C 49,2 H 5,4 1 OCH_3 9,8
Gef. » 49,1 » 5,3 » 10,2

Totale Reduktion des Adduktes-A

Tetrahydro-verbindung (XXII). 5 g des partiell reduzierten Adduktes-A (entspr. XI) werden in 150 ccm Eisessig gelöst und mit Pt-oxyd als Katalysator in einer Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird nur langsam im Laufe von 4 Tagen aufgenommen.

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator dampft man den Eisessig i. V. ab und erhält das Reduktionsprodukt als farblosen kristallinen Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 101° schmilzt.

Wie das Verhalten einer Probe des Hydrierungs-produktes in sodaalkalischer Lösung gegen K-permanganat zeigt, sind in dem Rohprodukt noch ungesättigte Anteile vorhanden.

Um diese zu entfernen und das reine total hydrierte Addukt zu erhalten, wird das rohe Hydrierungs-produkt mit 4proc. K-permanganat-lösung oxydiert. Die Perhydro-säure schmilzt roh bei 190° unter Aufschäumen.

Anhydrid. 2,5 g der freien Säure werden 2 Stunden mit Acetylchlorid gekocht. Beim Verdampfen des Acetylchlorids i. V. erhält man das Anhydrid als farblose Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 107—108° schmilzt.

$C_{12}H_{16}O_3$ (208) Ber. C 69,2 H 7,7
Gef. » 69,1 » 7,8

1. *Methyl-ester-säure.* 1 g des Tetrahydro-anhydrides (entspr. XXII) wird mit 30 ccm Methanol 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die nach dem Verdampfen des Methanols erhaltene farblose, kristalline Mono-methyl-estersäure schmilzt bei 106°. Zur Prüfung auf ihre Einheitlichkeit wird das Rohprodukt durch Kristallisation aus Essigester in drei Fraktionen zerlegt, die sämtlich bei 112° schmelzen. Offenbar ist ein zweites Isomeres nicht entstanden.

2. trans-Säure (XXV). 0,5 g der Mono-methyl-estersäure werden mit einer ätherischen Diazomethan-lösung verestert. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man den Dimethylester, der sofort weiterverarbeitet wird.

Zu diesem Zweck wird er 3 Stunden mit einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Methanol unter Rückfluß gekocht. Danach versetzt man die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser. Diese wäßrig-alkalische Lösung wird einmal ausgeäthert, angesäuert und schließlich mit Essigester erschöpfend ausgezogen. Engt man die vorher getrocknete Essigester-lösung ein, so erhält man die *trans*-Form (XXV) des total hydrierten Adduktes als farblose Kristallmasse, die roh bei 208° und nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 208—209° schmilzt.

Auch diese *trans*-Säure wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester auf ihre Einheitlichkeit hin untersucht, ohne daß sich Anzeichen für das Vorhandensein eines zweiten Isomeren ergeben hätten.

Die eben beschriebene *trans*-Säure (XXV), zeigt im Gemisch mit der umgelagerten und dann perhydrierten Säure des Adduktes-A vom Schmp. 205° (XXVI) eine starke Schmelzpunkts-depression.

B- (endo)-Reihe (entspr. VII)

Addition von Phenyl-azid an das Addukt-B

Eine conc. Lösung des Adduktes-B vom Schmp. 112° in Essigester wird mit etwas mehr als der für ein Mol berechneten Menge Phenylazid versetzt.

Das wohldefinierte Hydrotriazol schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester-Ligroin bei 203° und gibt im Gemisch mit dem Hydrotriazol der A-Reihe (vom Schmp. 214°, s. o. S. 19) eine starke Schmelzpunkts-depression.

Partielle Hydrierung des Adduktes-B (entspr. VII)

Das Addukt-B vom Schmp. 112° wird in einer Essigester-lösung mit Pt-dioxyd als Katalysator hydriert. Nach Verbrauch der für 1 Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel i. V. verdampft.

Die Dihydro-verbindung-B (entspr. XX) schmilzt bei 172° und zeigt im Gemisch mit der Dihydro-verbindung des Adduktes-A vom Schmp. 138° eine starke Depression.

$C_{12}H_{14}O_3$ (206) Ber. C 69,9 H 6,8
Gef. » 69,8 » 6,9

1. *Methylester-säure B.* 2 g partiell hydriertes Addukt-B werden mit 50 ccm Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Methanols erhält man die Methylester-säure des Adduktes-B vom Schmp. 109°.

Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Kristallisation aus Essigester auf seine Einheitlichkeit geprüft, ohne daß sich Anzeichen für das Vorhandensein einer zweiten Methylester-säure ergeben hätten. Sämtliche Fraktionen schmelzen bei 116°.

2. Dimethylester-B. Die Methylester-säure wird so lange mit einer ätherischen Diazomethan-lösung übergossen, bis sie vollständig gelöst ist. Nach dem Abdunsten des Äthers erhält man den Dimethylester-B vom Schmp. 41°.

3. trans-Säure. 1 g des Dimethylesters wird mit Na-methylat umgelagert. Man erhält auf diese Weise die *trans*-Säure vom Schmp. 170°, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 172° schmilzt. Im Gemisch mit der analogen Säure der A-Reihe vom Schmp. 171° wird keine Depression beobachtet.

4. Oxydation mit Ozon. 1 g partiell hydriertes Addukt-B wird in Eisessig gelöst. Durch diese Lösung leitet man 9 Stdn. lang einen Ozonstrom. Danach treibt man das entstandene Aceton mittels Wasserdampf in eine Vorlage, in der sich eine essigsaure Lösung von p-Nitro-phenylhydrazin befindet. Auf diese Weise wurden 80 % des bei der Oxydation zu erwartenden Acetons als p-Nitro-phenylhydrazin nachgewiesen.

Totale Reduktion des Adduktes-B

Tetrahydro-verbindungen (XXIII und XXIV). 2 g des partiell hydrierten Adduktes-B (vom Schmp. 172°) werden in 75 ccm Eisessig gelöst und mit Pt-oxyd als Katalysator in einer Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird sehr schnell aufgenommen.

Nach dem Abdampfen des Eisessigs i. V. erhält man ein Kristallgemisch von unscharfem Schmp., das durch fraktionierte Kristallisation aus Ligroin in zwei Anteile zerlegt werden kann: das schwerer lösliche Anhydrid (etwa $^1/_3$ der Gesamtmenge) schmilzt bei 107°, das leichter lösliche bei 80°.

$C_{12}H_{16}O_3$ (208) Ber. C 69,2 H 7,7
Ger. Anh. Schmp. 107° » 69,2, 69,3 » 7,7, 7,8.
„ „ 80° » 69,2 » 7,7

Beide Anhydride lassen sich durch Behandlung mit Soda-lösung in die freien Säuren überführen, die bei 196° (zum Anhydrid 107° gehörig) bzw. bei 178° (zum Anhydrid 80° gehörig) schmelzen. Beide werden aus Acetonitril umkristallisiert und erweisen sich gegen eine sodaalkalische K-permanganat-lösung als gesättigt.

Die Perhydro-trans-säure BI (= A) (XXV) wird aus der *cis*-Säure vom Schmp. 196° durch Umlagerung des Dimethylesters mit Na-methylat in bekannter Weise erhalten. Schmp. 209° (aus Essigester).

Sie erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit der Perhydro-*trans*-säure-A vom gleichen Schmp. (s. S. 22).

Die Perhydro-trans-säure-BII (XXVI) stellt das Umlagerungsprodukt der Perhydro-*cis*-säure vom Schmp. 178° vor. Man erhält auch sie durch Behandlung

des Dimethylesters mit Na-methylat. Schmp. 205° (aus Essigester). Sie erweist sich durch die Mischprobe als verschieden von der im vorangehenden Absatz beschriebenen *trans*-Säure Bl=A.

Dagegen ist sie identisch mit der *trans*-Säure vom Schmp. 205°, die durch katalytische Hydrierung der doppelt ungesättigten *trans*-Säure erhalten wird (s. o. S. 17).

Neue Diensynthesen mit Dimethyl-fulven

1. Dimethyl-fulven und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester

Äquivalente Mengen Dimethyl-fulven und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester werden in einer Stickstoff-atmosphäre zusammengebracht. Unter schwachem Erwärmen tritt Reaktion ein. Nach 24stündigem Stehen kühlt man das zähflüssig gewordene Gemisch kurze Zeit in Eiswasser, wobei es alsbald kristallinisch erstarrt. Nachdem die Reaktionsmasse zwei weitere Tage sich selbst überlassen worden ist, preßt man den Kristallbrei auf Ton ab und kristallisiert das Addukt (XXIX) mehrmals aus Methanol um. Es bildet wohldefinierte, farblose große Kristalle vom Schmp. 101°.

$C_{14}H_{16}O_4$ (248) Ber. C 67,7 H 6,5
Gef. » 67,7, 67,9 » 6,5, 6,7

Hydrierung. 5 g des Adduktes werden in Methanol gelöst und nach Zugabe von wenig Pd Kolloid hydriert[34]). Die Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff erfolgt in 3 bis 5 Minuten. Alsdann läßt die Geschwindigkeit der Wasserstoff-absorption merklich nach. Die Hydrierung wird unterbrochen. Man flockt den Katalysator mit wenig Chloroform aus und filtriert ihn ab. Dann engt man die Lösung i. V. weitgehend ein. Der Rückstand wird in wenig Methanol aufgenommen. Beim Abdunsten des Lösungsmittels an der Luft gewinnt man das Hydrierungsprodukt (XXX) in großen Kristallen. Nach dem Umlösen aus Methanol zeigt es den Schmp. 64/5°.

2. Dimethyl-fulven und p-Benzo-chinon

3 g Benzo-chinon werden in Äthylalkohol gelöst und mit 3 g Dimethyl-fulven versetzt. Im Verlauf von drei Tagen beginnt die Abscheidung von hellgelben Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol bei 118° schmelzen.

$C_{14}H_{14}O_2$ (214) Ber. C 78,5 H 6.5
Gef. » 78,2, 78,3 » 6,7, 6,5

Aus den alkoholischen Mutterlaugen scheiden sich beim Abdunsten neben dem oben beschriebenen Addukt noch dunkelgefärbte Kristallmassen ab, die wahrscheinlich aus Chinhydron bestehen.

3. Dimethyl-fulven und Acrylsäure-nitril

Eine Mischung von 5,5 g Dimethyl-fulven und 3 g Acrylsäure-nitril läßt man etwa 6 Wochen bei Raumtemperatur stehen. Nach dieser Zeit sind die ersten Kristalle ausgefallen. Sie werden abgesaugt. Die Mutterlauge liefert noch weitere Anteile.

[34]) Bei Anwendung von PtO_2 als Katalysator wurde die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt bildet ein Öl. Die Identität dieser mit der durch Addition von Maleinsäure-anhydrid an Dimethyl-fulven und anschließender Hydrierung gewonnenen Verbindung ist noch nicht erwiesen.

Das Addukt wird aus Leichtbenzin umkristallisiert und besteht zweifellos aus zwei Anteilen. Neben wohldefinierten, klaren Kristallen (Schmp. 86—90°) erhält man undurchsichtige Formen. Von einer Durcharbeitung dieser Ergebnisse wurde vorerst abgesehen.

Pentamethylen-fulven und Maleinsäure-anhydrid

24,5 g Pentamethylen-fulven, in 12 ccm abs. Äther gelöst, werden im Verlaufe von 2 bis 3 Stdn. unter Eiskühlung in kleinen Portionen mit 16,2 g Maleinsäure-anhydrid versetzt, wobei man jeweils durch kräftiges Schütteln für eine rasche Auflösung Sorge trägt. Nach beendetem Eintragen überläßt man den Ansatz noch 2 bis 3 Stdn. unter Eiskühlung, später während der gleichen Zeit bei Raumtemperatur sich selbst. Während sich die Farbe des Kohlenwasserstoffes allmählich aufhellt, beginnt die Abscheidung einer farblosen Kristallmasse, deren Menge mit fortschreitender Addition zunimmt. Das so gewonnene Addukt-A wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Man kann es aus Essigester umkristallisieren, wobei wegen seiner Zersetzlichkeit allzu langes Kochen zu vermeiden ist.

Der Schmp., der aus dem gleichen Grunde stark vom Tempo des Erhitzens abhängt, liegt bei 148°[35]).

$C_{15}H_{16}O_3$ (244) Ber. C 73,8 H 6,5
Gef. » 73,7 » 6,6

Beim langsamen Eindunsten der äther. Mutterlauge an der Luft hinterbleibt ein mit öligen Bestandteilen verunreinigter Kristallbrei. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther schmilzt das Isomere-B roh bei 94° und nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 96°.

$C_{15}H_{16}O_3$ (244) Ber. C 73,8 H 6,5
Gef. » 73,4, 73,7 » 6,3, 6,5

Um das Ergebnis des Umsatzes möglichst vollständig zu erfassen, werden die ätherischen Mutterlaugen wiederum schonend eingedampft. Den Rückstand rührt man mehrere Stunden lang mit einer conc. Sodalösung, saugt das ausgeschiedene Na-salz scharf ab und wäscht es mit Methanol und Äther. Darauf wird es in viel Wasser gelöst und mit conc. HCl angesäuert. Die abgeschiedene freie Säure, die der B-Reihe angehört, ist kristallin. Man saugt sie ab und kristallisiert eine Probe aus viel Ligroin um. Schmp. 137°.

$C_{15}H_{18}O_4$ (262) Ber. C 68,7 H 6,9
Gef. » 68,9, 68,9 » 7,1, 7,1

Der vorliegende Ansatz ergibt bei einer Gesamtausbeute von 74 Proc. d. Th. 8,7 g Addukt-A, 9,6 g Addukt-B, 12,7 g freie Säure von B.

Die angegebene Vorschrift wurde in verschiedener Richtung variiert. Erhöhung der Reaktionstemperatur brachte eine Verminderung in der Ausbeute an Addukt-A zugunsten des Adduktes B[36]).

Thermische Umlagerungsversuche. 1 g Isomeres-B (Schmp. 96°) wird in 10 ccm Benzol zum Sieden erhitzt. Beim Abdampfen des Lösungsmittels erhält man das Ausgangsmaterial unverändert wieder zurück.

[35]) Kohler und Kable, Am. Soc. 57, 917 (1935), die dieses Addukt zuerst beschrieben haben, geben einen Schmp. von 132° an.

[36]) Freilich nicht in dem Ausmaße, wie von R. B. Woodward und H. Baer, Am. Soc. 66, 645 (1944) gefunden. — Die Zahlenangaben in jener Untersuchung beschränken sich auf die Bildung des A-Adduktes. Sie sind erst von Wert, wenn sie zu einer Gesamtanalyse der Ausbeute ergänzt werden.

Der gleiche Versuch, mit dem Isomeren A (Schmp. 148°) ausgeführt, ergab zu etwa $^2/_3$ der eingesetzten Menge die B-Form (Schmp. 96°), neben unverändertem Ausgangsmaterial.

Versuche mit dem A (=endo)-Addukt

a) *Addition von Phenylazid.* Die Addition der Komponenten geht in conc. Essigesterlösung im Verlauf von 24 Stdn. bereits in der Kälte vor sich. Schmp. des Hydrotriazoles (aus Essigester) 220° (u. Z.).

$C_{21}H_{21}O_3N_3$ (363) Ber. C 69,4 H 5,8 N 11,6
Gef. » 69,7 » 5,9 » 11,6

b) *Die partielle katalytische Hydrierung* des Anhydrides-A wird in Essigesterlösung mit einem nach Busch-Stöve hergestellten Katalysator durchgeführt. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird rasch aufgenommen. Der Schmp. der Dihydro-verbindung-A (XXXIII) liegt bei 145°. Die zugehörige freie Säure schmilzt bei 160° (u. Z.) (aus Acetonitril).

Die Umlagerung in die Dihydro-trans-Form (XXXV) erfolgt in üblicher Weise durch Einwirkung von Na-methylat auf den Dimethylester der *cis*-Säure.

Die *trans*-Dihydro-säure-A schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 229°.

Versuche mit dem B(=exo)-Addukt

a) Die Addition von Phenylazid geht unter den gleichen Bedingungen vor sich wie beim Isomeren-A. Schmp. des Hydrotriazoles 191° (u. Z.) (aus Essigester).

$C_{21}H_{21}O_3N_3$ (363) Ber. C 69,4 H 5,8 N 11,6
Gef. » 69,8 » 5,8 » 11,5

b) *Lactonisierung.* 3 g Addukt-B werden fein gepulvert, mit 200 ccm 50proc. Schwefelsäure übergossen und 48 Stdn. geschüttelt. Man verdünnt den Ansatz mit dem doppelten Vol. Wasser, filtriert vom Ungelösten ab und extrahiert das Filtrat erschöpfend mit Essigester. Die bei der Aufarbeitung erhaltene Lactonsäure (entspr. X) schmilzt bei 204—5° (aus Essigester).

$C_{15}H_{18}O_4$ (262) Ber. C 68,7 H 6,9
Gef. » 68,5 » 7,0

Den Mono-methylester erhält man aus der Lacton-säure mit Diazomethan. Farblose Kristalle vom Schmp. 112° (aus Petroläther).

$C_{16}H_{20}O_4$ (276) Ber. C 69,5 H 7,2
Gef. » 69,6, 69,3 » 7,4, 7,3

Die Einwirkung von Phenylazid auf den Mono-methylester der Lacton-säure erfolgt zweckmäßig durch 4stündiges Kochen der Komponenten in Essigesterlösung auf dem Wasserbade. Dabei findet gleichzeitig die Abspaltung von Stickstoff und die Bildung des zugehörigen Phenyl-imino-lactonsäure-methylesters statt. Seine Abscheidung erfolgt im Verlauf von einigen Tagen. Schmp. 194° (aus Essigester).

$C_{22}H_{25}O_4N$ (367) Ber. C 71,9 H 6,8 N 3,8
Gef. » 71,8, 71,7 » 6,8, 6,8 » 4,1

c) *Die partielle katalytische Hydrierung* des Adduktes-B wird nach der gleichen Vorschrift durchgeführt wie beim Isomeren-A. Der Schmp. des Dihydro-anhydrides-B (entspr. XXXIV) liegt bei 106° (aus Ligroin).

$C_{15}H_{18}O_3$ (246) Ber. C 73,2 H 7,3
Gef. » 72,9 » 7.4

Die freie Säure schmilzt bei 138° (u. Z.).

Die Umlagerung der cis-Dihydro-säure-B wird wie diejenige des A-Isomeren (s. o.) durchgeführt und ergibt die gleiche *trans*-Säure vom Schmp. 229° (aus Essigester). Die Identifizierung erfolgte durch Mischprobe.

d) *Die Anlagerung von HOBr an die Dihydro-säure-B* vollzieht sich mit großer Leichtigkeit, wenn man bei Raumtemperatur in ihre Aufschlämmung in Wasser einen geringen Überschuß von Br_2 einträgt. Beim Einengen der entstandenen Lösung i. V. scheidet sich die Br-lactonsäure in Form von farblosen Blättchen ab, die nach dem Umkristallisieren aus verd. Eisessig bei 167—8° (u. Z.) schmelzen[37]).

$C_{15}H_{19}O_4Br$ (343) Ber. C 52,5 H 5,5
Gef. » 52,9 » 5,8

Der mit Diazomethan aus der Br-lacton-säure zu erhaltende Mono-methylester schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 133°.

$C_{16}H_{21}O_4Br$ (357) Ber. C 53,8 H 5,9
Gef. » 53,6 » 6,0

Über die Dien-Synthese des Diphenyl-fulvens[1])

Von *Kurt Alder, Fred William Chambers* und *Werner Trimborn*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln)

(Eingelaufen am 24. September 1949)

Übersicht

I. Die Entstehung eines neuen Adduktes aus Maleinsäure-anhydrid und Diphenyl-fulven.

II. Nachweis der *endo-exo*-Isomerie für die Addukte A und B.

III. Der Konfigurationsbeweis.
1. Die Addition von HOBr an die partiell hydrierten Addukte.
2. Anlagerung von HOBr an die Addukte.
3. Einwirkung von H_2O_2 auf die Isomeren.
4. Die Addition von Phenylazid und die Abwandlung der Hydrotriazole.

[37]) R. B. Woodward und H. Baer l. c. geben für ihre Br-lacton-monocarbonsäure den Schmp. 146,5—147,5° an. — Wir kommen auf die Anlagerung von HOBr an die hier beschriebenen Addukte bei anderer Gelegenheit zurück.

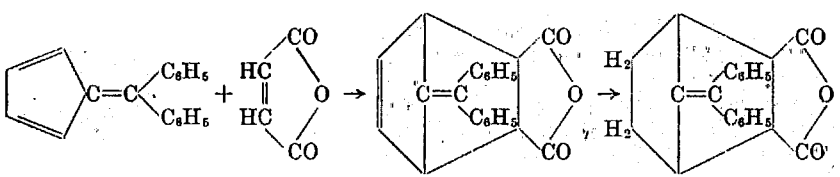
[1]) Zur Kenntnis der Diensynthese XXIII. Mitt. — XXII. Mitt. A. 566, 1 (1949).

IV. Neue Dien-Synthesen in der Diphenyl-fulven-reihe.
1. Anlagerungen von Maleinsäure-dimethylester, Fumarsäure-chlorid und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester.
2. Additionen von Acrylsäure und Acrylsäure-nitril.
3. Methyl-vinyl-keton, Phenyl-vinyl-keton, Crotonaldehyd und Vinyl-acetat als philodiene Komponenten.

V. Die thermische Polymerisation des Diphenyl-fulvens.

I. Die Entstehung eines neuen Adduktes aus Maleinsäure-anhydrid und Diphenyl-fulven

Die Diensynthese des Diphenyl-fulvens mit Maleinsäure-anhydrid ist erstmalig von O. Diels und K. Alder[2]) beschrieben worden:



I, a = *endo*-Form
b = *exo*-Form

II, a = *endo*-Form
b = *exo*-Form

Unter den bisher eingehaltenen Bedingungen — Addition der Komponenten in siedendem Benzol — ist bislang in einer Ausbeute von über 90 Proc. d. Th. nur ein Additionsprodukt aufgefunden worden, dessen Struktur (I) feststeht. Bei sorgfältiger Aufarbeitung der letzten Mutterlaugen ergaben sich jedoch Anzeichen dafür, daß in geringer Menge neben dem Hauptprodukt der Umsetzung noch in untergeordneter Menge ein zweites isomeres Addukt auftrat. Um dieses Addukt einer eingehenden Untersuchung zugänglich zu machen, mußten Bedingungen gefunden werden, unter denen es sich in größerer Ausbeute bildete. Mit der Lösung dieser Aufgabe hat sich F. W. Chambers[3]) befaßt, der die Addition bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln durchführte. Er fand, daß die Addition bei tieferen Temperaturen (bis 30°) in Benzol und Xylol quantitativ das bekannte Addukt ergab, daß jedoch mit steigender Temperatur die Bildung eines neuen Adduktes

[2]) B. 62, 2081 (1929); später hat R. Rühmann, Diss. Bonn 1939, damit begonnen, den gleichen Gegenstand unter stereochemischen Gesichtspunkten zu bearbeiten. Seine ersten Ergebnisse wurden von F. W. Chambers übernommen und erfolgreich fortgeführt. Da diese am Chemischen Institut der Univ. Köln ausgeführten Untersuchungen Ende August 1939 aus äußeren Gründen einen vorzeitigen Abbruch erfuhren, hat W. Trimborn ihre Weiterführung übernommen. Die hier mitgeteilte Untersuchung stellt im wesentlichen den Inhalt der Diss. W. Trimborn, Köln 1943, dar.

[3]) F. W. Chambers, unveröffentlichte Beobachtungen, Köln 1939.

mehr und mehr in den Vordergrund trat. So entstanden z. B. in siedendem Xylol bei 140—142° nur etwa 2 Teile des alten, neben 5 Teilen des neuen Adduktes. Im Folgenden sollen die beiden Isomeren als „Addukt-A" und „Addukt-B" voneinander unterschieden werden.

Bevor wir die Entstehungsweisen der beiden Addukte in einem breiteren Zusammenhange diskutieren[4]), sollen im folgenden die Art ihrer Isomerie und ihre konfigurative Zugehörigkeit festgelegt werden. Diese Arbeiten sind möglich geworden, nachdem uns das Isomere-B in ausreichender Menge zur Verfügung stand.

II. Nachweis der endo-exo-Isomerie für die Addukte-A und -B

Die Untersuchung des Adduktes-B hat sehr früh vermuten lassen, daß es mit dem Addukt-A strukturidentisch ist, eine Annahme, die im folgenden bewiesen wird.

Was die Struktur I für die beiden Addukte anbetrifft, so gelten hierfür grundsätzlich alle Argumente, die im Absatz I der vorangehenden Arbeit für die Fulven-Maleinsäure-anhydrid-Addukte im allgemeinen zusammengestellt worden sind. Wir sehen von ihrer vollständigen Übertragung auf den Einzelfall des Diphenyl-fulvens ab und begnügen uns damit, die folgenden Beobachtungen herauszuheben:

Als Derivat des Bicyclo-[1,2,2]-heptens lagert das Addukt-A nach bekannten Erfahrungen[5]) Phenylazid an und geht dabei in ein Hydrotriazol (entspr. XVIII) über. Das gleiche Verhalten zeigt das Addukt der B-Reihe, das ebenfalls mit charakteristischer Leichtigkeit Phenylazid addiert unter Bildung eines isomeren Hydrotriazoles (entspr. XX). Auch das Addukt-B muß mithin ein Derivat des Bicyclo-[1,2,2]-heptens vorstellen.

Bei der katalytischen Hydrierung des Adduktes der A-Reihe wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff rasch aufgenommen. Die entstehende Dihydro-verbindung (IIa) hat das Additionsvermögen für Phenylazid verloren, d. h. die Hydrierung muß die Doppelbindung im Ring erfaßt haben[6]).

Genau das gleiche gilt für den Verlauf der katalytischen Hydrierung des Adduktes-B, dessen Dihydro-verbindung (IIb), wie im folgenden gezeigt wird, mit IIa strukturidentisch ist.

---

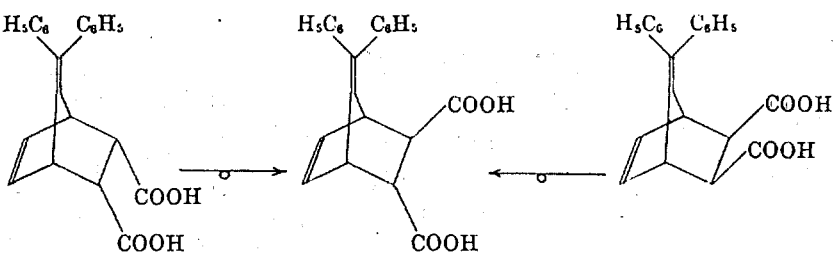
[4]) Vgl. die nachfolgende Arbeit.

[5]) Vgl. die Literaturangaben in der vorangehenden Arbeit.

[6]) Über selektiv verlaufende Hydrierungen ähnlicher Art, bei denen von zwei Doppelbindungen eine wesentlich schneller abgesättigt wird als die andere, siehe K. Alder und G. Stein, A. 485, 225 (1931).

Die Dihydro-verbindungen der A- und B-Reihe ermöglichen es, das Isomerieverhältnis der beiden Typen A und B endgültig festzulegen: Das partiell hydrierte Addukt-A (IIa) gibt bei der Umlagerung einer Carboxylgruppe eine *trans*-Säure. Die gleiche *trans*-Säure entsteht auch bei der Umlagerung des partiell hydrierten Adduktes-B (IIb), d. h. die beiden Addukte A und B sind stereoisomer und unterscheiden sich allein durch die räumliche Lage der Carboxylgruppen voneinander.

Die entsprechenden Umlagerungen lassen sich auch an den nicht-hydrierten Addukten ausführen. Wegen deren Instabilität sind aber die stabileren Reduktionsprodukte bei diesen Übergängen vorzuziehen. In beiden Addukten A und B selbst sowie in deren Dihydro-verbindungen sind die HOOC-Gruppen zueinander *cis*-ständig, was sich in ihrer Fähigkeit zur Anhydrid-bildung kundtut.[7]) Sie unterscheiden sich lediglich in ihrer räumlichen Stellung zur $\begin{matrix} H_5C_6 \\ H_5C_6 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<$ Brücke. In dem einen Fall sind sie dieser zu-, in dem anderen von dieser ab-gewandt. Es sind *endo-exo*-Isomere:



Ia — A = *endo*-Form | III — *trans*-Form | Ib — B = *exo*-Form

Die *trans*-Form mit einer *endo*- und einer *exo*-ständigen Carboxylgruppe nimmt eine Mittelstellung zwischen beiden Isomeren ein. Sie ist, wie weiter unten gezeigt wird, auch durch die Diensynthese des Fumarsäure-chlorides mit dem Diphenyl-fulven auf direktem Wege zugänglich.

III. Der Konfigurationsbeweis

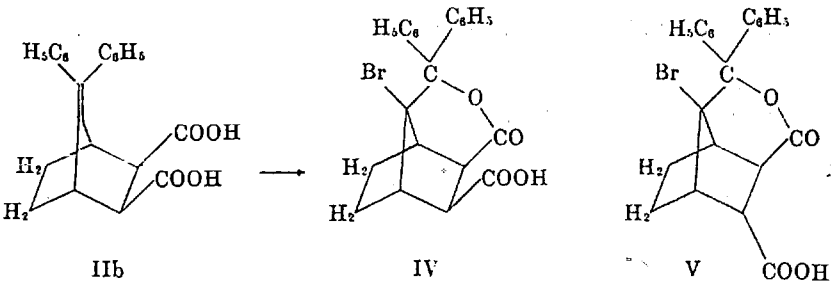
Um zu unterscheiden, welches von beiden Addukten die *endo*- und welches die *exo*-Konfiguration besitzt, wurden die Methoden herangezogen, die für den gleichen Zweck schon früher bei den Cyclopentadien-Maleinsäure-anhydrid-Addukten und später bei den Dimethyl-fulven-

[7]) O. Diels und K. Alder, A. 478. 144 (1930).

Maleinsäure-anhydrid-Addukten[8]) entwickelt worden sind. Dabei hat sich überraschenderweise gezeigt, daß ihre Übertragung auf den Fall der Diensynthese des Diphenyl-fulvens mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Diese liegen zum Teil darin, daß die semicyclische Doppelbindung $>C=C<(C_6H_5)_2$ an Reaktionsvermögen hinter der Anordnung $>C=C<(CH_3)_2$ im Fall des Dimethyl-fulvens zurücksteht, zum Teil sind sie — bemerkenswerterweise — darin zu suchen, daß auch die cyclische Doppelbindung in (Ia) bzw. (Ib) nicht auf alle in Frage kommenden Agentien so glatt und eindeutig anspricht wie die gleichgelagerte Doppelbindung in den Addukten der Cyclopentadien- bzw. der Dimethyl-fulvenreihe. Diese Anomalien zu überwinden, hat einen erheblichen Arbeitsaufwand verursacht und die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse sind zum Teil erst nach vielen vergeblichen Anläufen erzielt worden. Schließlich haben im Verlauf der Untersuchung eine Reihe von Beobachtungen zu dem Schluß geführt, daß auch mit intramolekularen Umlagerungen gerechnet werden muß und daß bei der Auswertung der Beobachtungen für den Konfigurationsbeweis daher Vorsicht und sorgfältige Kritik geboten ist.

1. Die Addition von HOBr an die partiell hydrierten Addukte

Der erste und einfachste Konfigurationsbeweis für die beiden Addukte A und B beruht auf der Feststellung, daß es gelingt, unter geeigneten Bedingungen unterbromige Säure an die semicyclische Doppelbindung des Adduktes-B (Ib) anzulagern, nachdem die cyclische durch partielle Hydrierung aufgehoben worden ist. Der Vorgang verläuft unter Wasserabspaltung und Lacton-ringschluß (IIb → IV), da das Reaktionsprodukt mit Diazomethan nur einen Monomethylester gibt.



Als Gegenprobe wurde die entsprechende Umsetzung auch mit den partiell hydrierten Addukten der A-Reihe (IIa) und der *trans*-Reihe ausgeführt. Während die zuerst genannte Verbindung auf HOBr überhaupt nicht anspricht, ergab die *trans*-Verbindung die zu erwartende Br-lacton-mono-carbonsäure (V).

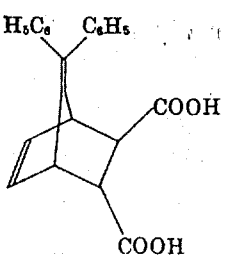
[8]) Vgl. die vorangehende Untersuchung; dortselbst auch Literaturangaben.

Die aus diesen einfachen Beobachtungen zu ziehenden Schlußfolgerungen sind eindeutig: Da ein Ringschluß nach einem der beiden C-Atome der semicyclischen Doppelbindung nur von einer Carboxyl-gruppe in exo-Stellung aus erfolgen kann, muß das Addukt-B der exo-Reihe angehören. Das Addukt-A stellt mithin den endo-Typus vor.

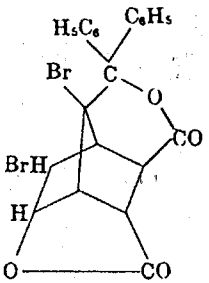
2. Anlagerung von HOBr an die (doppelt ungesättigten) Addukte

Um diesen Schluß experimentell weiter zu stützen, wurde auch die Addition von HOBr an die (nicht hydrierten) Addukte studiert, obgleich hier wegen der Anwesenheit von zwei Doppelbindungen von vornherein verwickeltere Verhältnisse zu erwarten waren.

Der Verlauf der Reaktion bei der *trans*-Säure (III) läßt die Eigenart dieser Komplikation am besten erkennen. Das Hauptprodukt der Umsetzung ist hier ein zweifach gebromtes Dilacton, über dessen Konstitution und Konfiguration (VI) kaum ein Zweifel aufkommen kann. Es sind also offenbar beide Doppelbindungen zum Ringschluß befähigt, wenn ihn die räumliche Stellung der Carboxyl-gruppen zuläßt. In der *trans*-Reihe mit einem endo- und einem exo-ständigen Carboxyl ist die sterische Voraussetzung für diesen Doppelringschluß gegeben (III → VI):



III



VI

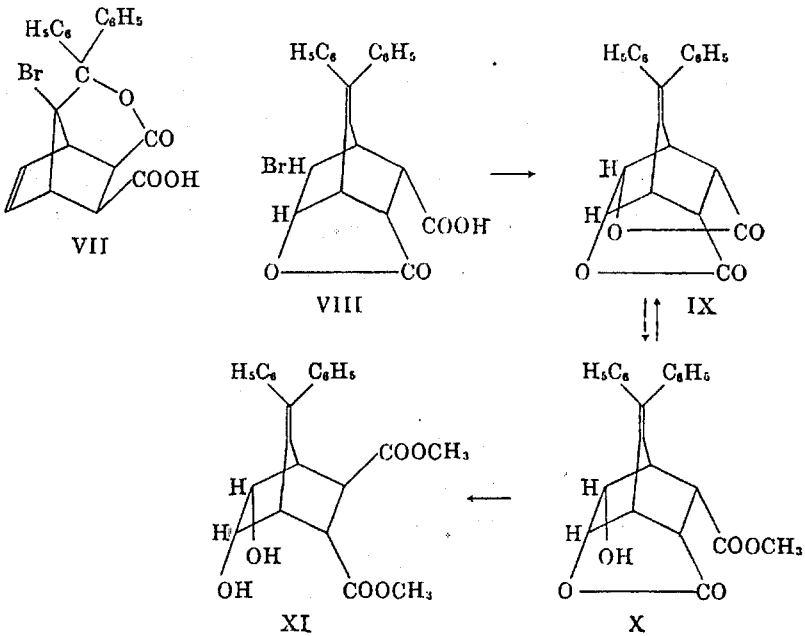
Neben dem Dibrom-dilacton (VI) als dem Hauptprodukt der Bromierung wird als Nebenprodukt in geringerer Menge eine der beiden möglichen Br-mono-lacton-carbonsäuren erhalten.

Es überrascht nach diesen in der *trans*-Reihe erhaltenen Ergebnissen nicht, daß sowohl die Säure der A-Reihe als auch diejenige der B-Reihe bei der Einwirkung von HOBr je eine Mono-brom-mono-lacton-säure liefern.

Dieses Ergebnis ist für die Frage nach der Konfiguration der Addukte A und B solange ohne Wert, als es nicht gelingt, die Strukturen VII und

VIII den isomeren Br-lacton-carbonsäuren eindeutig zuzuordnen. Durch das Studium der Einwirkung von Alkali auf die beiden Verbindungen konnte die Aufgabe in befriedigender Weise gelöst und auf diesen Wegen eine weitere von dem oben in Absatz 1 gegebenen Beweisgang unabhängige Konfigurationsableitung für die Addukte A und B gegeben werden.

Läßt man auf den Methylester der Br-lacton-mono-carbonsäure (VIII) der A-Reihe methanolisches Alkali einwirken, so erhält man durch Verseifung und Abspaltung von HBr eine bromfreie Verbindung, die keine freien Carboxyl-gruppen mehr besitzt. Das Fehlen der sauren Eigenschaften, die Löslichkeits-verhältnisse, der hohe Schmelzpunkt der neuen Verbindung und ihre analytische Zusammensetzung lassen kaum einen Zweifel daran, daß das Dilacton IX vorliegt, das in bekannter Weise[9]) nur aus dem Br-lacton VIII entstanden ist.



Alle mit dem Dilacton durchgeführten Umsetzungen stehen mit der Formulierung (IX) in bestem Einklange. So wird bei der Behandlung mit verd. Natronlauge einer der beiden Lacton-ringe hydrolytisch zur Oxylactonsäure geöffnet, deren Veresterung mit Diazomethan den Methyl-

[9]) K. Alder und G. Stein, A. **514**, 4, 12, 17 (1934); K. Ziegler und Mitarbeiter, A. **551**, 31 (1942).

ester X ergibt. Ein Konfigurationswechsel hat bei der Rückbildung der Carboxyl-gruppe nicht stattgefunden; denn am Schmelzpunkt spaltet die Verbindung Methanol ab und liefert das Dilacton IX unverändert wieder zurück. Erst unter energischen Bedingungen — beim Erhitzen von IX mit Na-methylat — tritt die Sprengung auch des zweiten Lactonringes unter Bildung einer Dioxy-dicarbonsäure ein, die durch ihren wohldefinierten Dimethylester (XI) charakterisiert worden ist. Die unveränderte räumliche Lage der beiden OH-Gruppen und die Umlagerung einer der beiden Carboxyl-gruppen im Formelausdruck XI ergibt sich aus bekannten stereochemischen Erfahrungen.

Diese Übergänge zeigen, daß in IX ein Dilacton vorliegt, eine Erkenntnis, die ihrerseits wiederum notwendig die Konfiguration VIII für die Br-lacton-monocarbonsäure der A-Reihe voraussetzt; d. h. das Addukt der A-Reihe selbst kann nur endo-Konfiguration (Ia) besitzen.

Während somit die Umsetzungen des Isomeren A mit HOBr ein klares Bild zeigen und eindeutige Schlußfolgerungen zulassen, sind die analogen Umwandlungen des Isomeren-B weniger übersichtlich. Zwar bildet sich aus der Säure-B, der nach der oben gegebenen Beweisführung die *exo*-Konfiguration (Ib) zukommen muß, mit HOBr glatt eine Br-lacton-monocarbonsäure (VII)[10]. Ihre Umsetzung mit methanolischem Kali, mit katalytisch erregtem und mit nascierendem Wasserstoff führt auch zu definierten Stoffen. Um als Argumente für einen direkten Beweis der *exo*-Konfiguration des Adduktes-B dienen zu können, verlaufen sie indessen nicht glatt genug. Sie sind vorerst in der Diss. W. Trimborn niedergelegt.

3. Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf die Isomeren A und B

In früheren Fällen[11]) hatte auch die Addition der Elemente des Wasserstoff-superoxydes an Doppelbindungen für Konfigurationsfragen Bedeutung erlangt. Bei den entstehenden Diolen eintretende oder ausbleibende Lacton-ringschlüsse ließen Schlußfolgerungen auf die räumliche Stellung von Carboxyl-gruppen zu. Die Übertragung auch dieser Methode auf die beiden isomeren Addukte-A und -B des Diphenylfulvens führte zu definierten Produkten. Berücksichtigt man ihre Besonderheiten, so lassen auch sie Schlüsse auf die Konfiguration der beiden Isomeren zu.

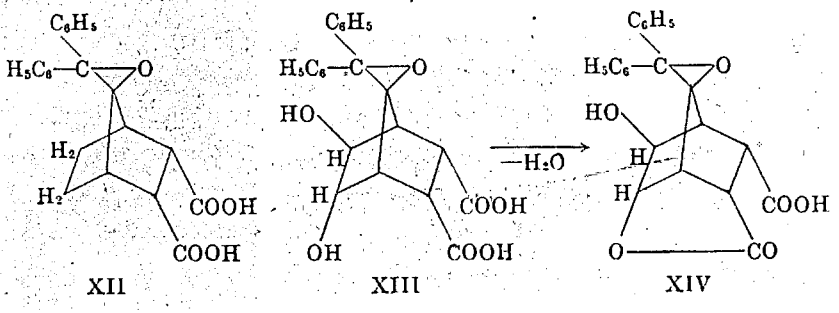
Es hat sich gezeigt, daß die Dihydro-verbindung (IIa) der A-Reihe mit Wasserstoff-superoxyd unter den von H. Meerwein[12]) angegebenen

[10]) Da nach den weiter unten im Absatz III, 3 gegebenen Ausführungen bei der Einwirkung von HOBr auf die cyclische Doppelbindung von Ib auch mit der Möglichkeit einer Ringumstellung gerechnet werden muß, kommt für die Br-lactonsäure aus dem Addukt der B-Reihe neben VII auch eine isomere Formel (analog XVI) in Betracht.

[11]) K. Alder, St. Schneider, A. 524. 197 (1936).

[12]) C. 1933, I. 4038, D.R.P. 570 957.

Bedingungen kein Di-ol, sondern — offenbar als Folge der Substitution durch zwei Phenyl-gruppen — eine Oxido-verbindung (XII) ergibt, die für die Konfigurationsfrage bedeutungslos ist.



XII XIII XIV

Unter Berücksichtigung dieser Eigenart ist der Verlauf der Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf das (doppelt ungesättigte) Addukt-A (Ia) ohne weiteres verständlich.

Außer der Oxyd-bildung an der semicyclischen Doppelbindung erfolgt an der cyclischen der zu erwartende, normale Übergang in das (nicht isolierte) *trans*[13])-Di-ol (XIII), das sofort unter Wasserabspaltung in das Oxido-oxy-lacton (XIV) übergeht.

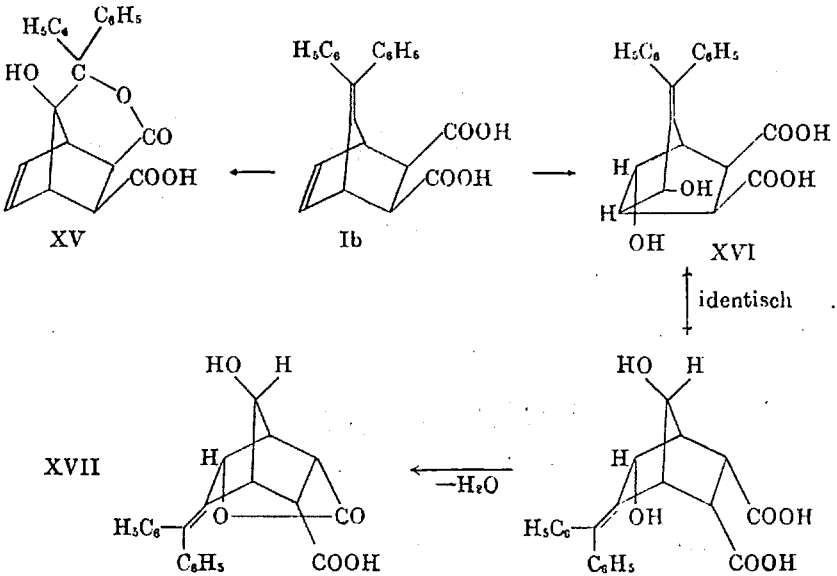
Auch die Umsetzungen mit Wasserstoff-superoxyd sind also mit der endo-Konfiguration (Ia) für Addukt-A in bestem Einklange und müssen als Bestätigung für die oben gegebenen sterischen Ableitungen angesehen werden.

Das Isomere der B-Reihe (Ib) zeigt von den Umsetzungen der A-Form mit Wasserstoff-superoxyd bemerkenswerte Abweichungen. Seine Dihydroverbindung (IIb) besitzt keinerlei Neigung, unter den in der A-Reihe eingehaltenen Bedingungen mit Wasserstoff-superoxyd in eine Oxido-verbindung überzugehen. Bei allen angestellten Versuchen wurde das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten. Es liegt nahe, diese Abweichung auf eine „sterische Hinderung", d. h. eine Abschirmung der semicyclischen Doppelbindung durch die beiden *exo*-ständigen Carboxyl-gruppen zurückzuführen, um so mehr, als der gleiche Unterschied auch bei der katalytischen Hydrierung der beiden Isomeren A und B angetroffen wurde. Während die A-Form (Ia) — wenn auch langsam — durch Absättigung der semicyclischen Doppelbindung schließlich in eine Tetrahydroverbindung übergeht, führte unter gleichen Bedingungen in der B-Reihe die Hydrierung nie über die Dihydro-stufe hinaus.

Schwieriger ist das Verhalten des doppelt ungesättigten B-Isomeren (Ib) gegen Wasserstoff-superoxyd zu deuten. Dabei erhält man eine Oxy-lacton-monocarbonsäure. Offenbar ist also nur eine der beiden Doppelbindungen angegriffen worden und nichts läge näher, den Reak-

[13]) Diese Konfigurationsangabe bezieht sich auf die Stellung der beiden OH-Gruppen zueinander.

tionsverlauf im Sinne des Überganges Ib → XV zu formulieren, stünden einer solchen Annahme nicht die eben dargelegten Erfahrungen über die Reaktionsträgheit der semicyclischen Doppelbindung in der *exo*-Reihe entgegen.



Da nun anderseits in Ib der Lacton-ringschluß in einer *exo*-ständigen Carboxyl-gruppe nach der cyclischen Doppelbindung hin ausgeschlossen erscheint, bleibt kaum eine andere Annahme, als die einer sterischen „Ringumstellung" bei der Hydroxylierung der cyclischen Doppelbindung. Die äußeren Bedingungen der Reaktion (saures Medium) und die bekannte Umstellung am gleichen Bicyclo-[1,2,2]-heptan-Ringsystem in der Gruppe der Campher-alkohole machen eine Wagner-Meerweinsche Umlagerung (Ib → XVI) sehr wahrscheinlich. Danach hat die Oxy-lacton-monocarbonsäure der B-Reihe die Konstitution XVII.

Es bedarf keiner besonderen Betonung, daß nach diesen Erfahrungen eine Beweisführung auf der Grundlage von Lacton-ringschlüssen nur mit großer Kritik aufgebaut werden kann, da diese Umlagerungen die Eindeutigkeit des Kriteriums natürlich aufhebt. Um so höher sind die oben im Abschnitt 1 gegebenen Ableitungen zu werten, da sie an die partiell hydrierten Typen anknüpfen, bei denen solche Komlpikationsmöglichkeiten ausscheiden.

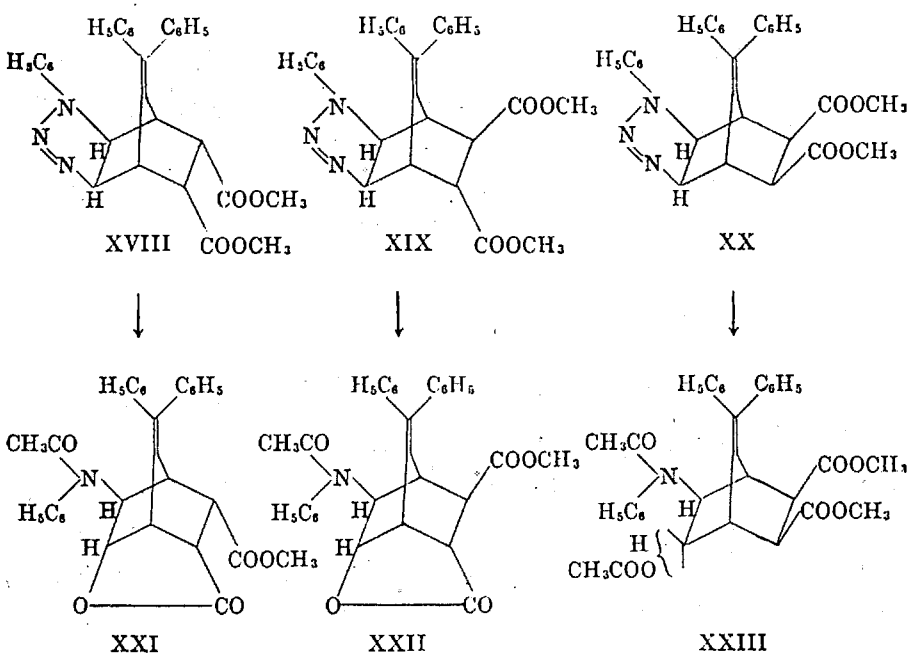
Die Frage einer Wagner-Meerweinschen Umlagerung bei den Fulven-Addukten wird der weiteren Prüfung wert sein, nicht allein

wegen der Lösung von Konfigurations-problemen, sondern vor allem auch, weil sich hier dem Studium dieser Ringumstellungen selbst ganz neue Perspektiven eröffnen.

4. Die Addition von Phenylazid und die Abwandlung der Hydrotriazole

Als Abkömmlinge des Bicyclo-[1,2,2]-heptens addieren die Addukte des Diphenyl-fulvens an Maleinsäure-anhydrid glatt Phenylazid unter Bildung von Hydrotriazolen.

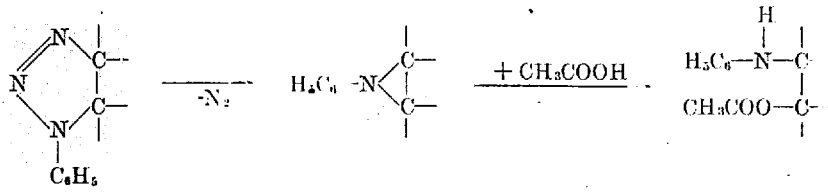
In älteren Untersuchungen ist darüber hinaus gezeigt worden, daß diese Hydrotriazole Zersetzungen erleiden, die in charakteristischer Weise von ihrem räumlichen Bau abhängen. In unserem Falle nehmen diese Erfahrungen eine besonders plastische Gestalt an, wenn nicht die Anhydride, sondern die Dimethylester der Addukte zum Ausgangspunkt für einen Abbau gewählt werden. Die Addukte (XVIII, XIX, XX) von Phenylazid an die Dimethylester der A-, der *trans*- und der B-Reihe konnten mühelos als wohldefinierte Verbindungen erhalten werden:



XVIII XIX XX

XXI XXII XXIII

Die drei Hydro-triazole wurden mit Eisessig zersetzt und anschließend mit Essigsäure-anhydrid acetyliert. Diese Vorgänge verlaufen unter Abspaltung von elementarem Stickstoff und führen — wahrscheinlich über die Stufe der Phenylimine (XXV) — zu Amino-alkoholen, die am Sauerstoff acetyliert sind (XXVI).



XXIV XXV XXVI

Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf die zunächst entstehenden Produkte vom Typus XXVI kommt die sterische Lage der Carboxyl-gruppen in den drei Fällen (XVIII, XIX, XX) klar und unterschiedlich zum Ausdruck.

Beim Hydrotriazol XX der B-Reihe erfolgt einfach eine zweite Acetylierung am Stickstoff und die Bildung der Diacetylverbindung (XXIII).

Anders bei den Hydro-triazolen XVIII bzw. XIX der A- und der *trans*-Reihe. Hier beobachtet man — neben der Acetylierung am Stickstoff — die Bildung von Lactonen (XXI u. XXII), die bei *endo*-ständigen Carboxyl-gruppen — und nur bei diesen — möglich ist.

Die Hydro-triazol-zersetzung führt somit zu der gleichen Schlußfolgerung wie die Additionen von unterbromiger Säure und von Wasserstoff-superoxyd. Das A-Isomere gehört der endo-, das B-Isomere der exo-Reihe an.

IV. Neue Dien-Synthesen in der Diphenyl-fulven-reihe

In der Fulven-reihe sind bislang nur Dien-Synthesen mit Maleinsäureanhydrid ausgeführt worden. Da die Addukte dieses reaktionsfähigen Philodiens nur lose gefügt und selbst mäßigen thermischen Beanspruchungen nicht gewachsen sind und da überdies diese Additionen — ganz im Gegensatz zu den analogen Vorgängen beim Cyclopentadien — nur relativ langsam verlaufen, schienen Dien-Synthesen der Fulvene mit reaktionsträgeren Philodienen von vornherein wenig aussichtsreich. In solchen Überlegungen mag auch der Grund zu suchen sein, daß sie bislang noch nicht bearbeitet worden sind.

Im Folgenden wird gezeigt, daß auch Philodiene vom Typus der Acrylsäure, des Acrylsäure-nitrils, des Methyl-vinyl-ketons und des Phenyl-vinyl-ketons, wenn auch nur langsam, so doch glatt mit Fulvenkohlenwasserstoffen reagieren. Die dabei erhaltenen wohldefinierten Verbindungen besitzen zum Teil präparatives Interesse.

Im Rahmen dieser Untersuchung sind sie allerdings — insbesondere die Addukte des Diphenyl-fulvens an Acrylsäure und an das Acrylsäurenitril — lediglich von stereochemischen Gesichtspunkten aus untersucht worden.

Auch die Anlagerung vom Diphenyl-fulven an den Maleinsäure-dimethylester, an das Fumarsäure-chlorid und an den Dimethyl-ester der Acetylen-dicarbonsäure wurden als Ergänzungen zu den stereochemischen Studien mit dem Maleinsäure-anhydrid durchgeführt.

1. Anlagerung von Maleinsäure-dimethylester, Fumarsäure-chlorid und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester

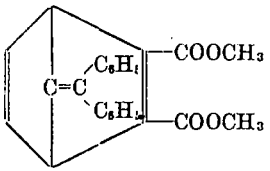
Ersetzt man das Anhydrid der Maleinsäure durch ihren Dimethylester, so zeigt sich, daß — im Einklang mit den entsprechenden Beobachtungen beim Cyclopentadien — auch beim Diphenyl-fulven die Additionsgeschwindigkeit stark zurückgeht. Im übrigen aber ist der Reaktionsverlauf der gleiche wie beim Maleinsäure-anhydrid. Bei Raumtemperatur und in Benzollösung erfolgt im Verlaufe einiger Wochen Addition, die unter diesen Bedingungen auch hier sterisch selektiv verläuft und gleichfalls ausschließlich zum Addukt-typus-A führt. Es entsteht der gleiche *endo*-Dimethylester, der auch aus dem Anhydrid-A durch Veresterung erhalten wird. Versuche mit dem Maleinsäure-ester bei erhöhter Temperatur stehen noch aus.

Aus stereochemischen Erwägungen wurde alsdann auch die Fumarsäure auf ihr Verhalten gegen Diphenyl-fulven untersucht mit dem Ergebnis, daß die freie Säure keinerlei Neigung zur Addition besitzt. Es mag dies zum Teil in der Schwerlöslichkeit dieser Säure begründet sein, aber sicher nicht ausschließlich; denn der leichter lösliche Fumarsäure-dimethylester lagert sich gleichfalls nur äußerst langsam an den Kohlenwasserstoff an. Wesentlich bessere Erfolge ergaben die Versuche mit dem Dichlorid der Fumarsäure. Hier vollzog sich die Diensynthese mit Diphenyl-fulven mit einer Leichtigkeit, die diejenige des reaktionsfähigen Maleinsäure-anhydrides noch übertraf. In wenigen Minuten erfolgte mit fast quantitativer Ausbeute Anlagerung zum Dichlorid der *trans*-Säure (III), die auch durch Umlagerung der beiden Addukte A und B erhalten wird.

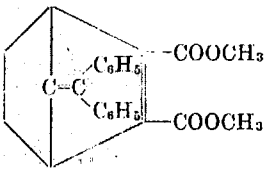
Die Hydrolyse des Dichlorides ergab die freie Säure und seine Umsetzung mit Methanol lieferte quantitativ deren Dimethylester. Alle diese Reaktionen verlaufen so glatt, daß die Addition des Fumarsäurechlorides präparativ jetzt weitaus den besten Weg zu der *trans*-Reihe vorstellt.

Auch die Dien-Synthese des Diphenyl-fulvens mit einem Acetylenabkömmling wurde erstmalig am Beispiel des Acetylen-dicarbonsäure-dimethylesters untersucht. Das Ergebnis übertraf alle Erwartungen. In sehr glatter Reaktion vollzieht sich die Vereinigung der beiden Komponenten unter Bildung der dreifach ungesättigten Säure XXVII.

Bei der katalytischen Hydrierung von XXVII wird zunächst eine Doppelbindung abgesättigt, und man erhält den Dimethylester (XXVIII), der isomer ist mit den Dimethylestern, die sich von den Maleinsäure-anhydrid-Addukten A und B ableiten.



XXVII

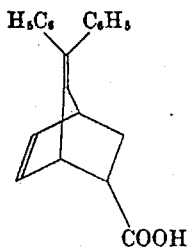


XXVIII

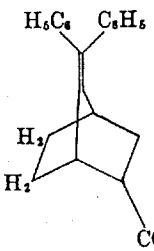
Eine direkte Verknüpfung der Verbindung XXVIII mit den Addukten A und B des Maleinsäure-anhydrides durch weitere katalytische Hydrierung steht zwar noch aus, doch kann an der Richtigkeit der oben gegebenen Formulierung kein Zweifel sein, wie aus den in der nachfolgenden Arbeit, Absatz III, mitgeteilten Beobachtungen klar hervorgeht.

2. Additionen von Acrylsäure und Acrylsäure-nitril

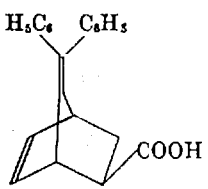
An die freie Acrylsäure lagert sich das Diphenyl-fulven in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur erst im Verlauf von einigen Wochen an. Selbst unter diesen milden Bedingungen erfolgt die Addition sterisch nicht mehr streng selektiv. In einer Ausbeute von etwa 40 Proc. ließ sich die reine *endo*-Form (XXIXa) isolieren. Der (ölige) Rest stellt offenbar ein Gemisch des *endo*- mit dem *exo*-Isomeren (XXIXb) vor.



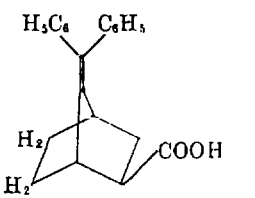
XXIXa
XXXa (—CN statt —COOH)



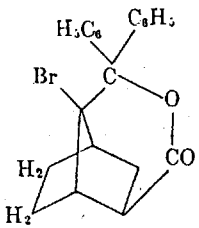
XXXIa
XXXIIa (—CN statt —COOH)



XXIXb
XXXb (—CN statt —COOH)



XXXIb
XXXIIb (—CN statt —COOH)



XXXIII

Insgesamt entsteht — unter diesen milden Reaktionsbedingungen — das *endo*-Isomere jedenfalls sicher in überwiegender Quantität. Verwendet man an Stelle der freien Acrylsäure das Acrylsäurenitril, so treten die gleichen Verhältnisse noch schärfer hervor: Bei Raumtemperatur erhält man in einer Ausbeute von 80 bis 90 Proc. eine sterisch einheitliche Verbindung, während in siedendem Acrylsäure-nitril (Sdp. 78°) die gleiche Verbindung nur mit 20 bis 30 Proc. Ausbeute zu erhalten war.

Aus Analogiegründen ist es sehr wahrscheinlich, daß die beiden mit abnehmender Temperatur in zunehmendem Maße entstehenden Addukte XXIXa und XXXa aus freier Acrylsäure und aus ihrem Nitril zum gleichen Typus gehören. Daß dieser — in Analogie zu den eingehend behandelten Fällen des Maleinsäure-anhydrides — die endo-Form vorstellt, ließ sich auf dem folgenden Wege beweisen.

Beide Addukte lassen sich leicht partiell hydrieren zu den Verbindungen (XXXIa) bzw. (XXXIIa). Die zuerst genannte Verbindung wurde mit HOBr behandelt, ohne daß es gelang, das erwartete Bromhydrin in definierter Form zu isolieren.

Dagegen führte der folgende Weg zum Ziel: Wenn man das Nitril (XXXIIa) mit starkem Alkali verseift, so gelangt man zu zwei miteinander isomeren Säuren. Die eine von ihnen, die nur in sehr untergeordneter Menge entsteht, erwies sich als identisch mit der hydrierten Säure (XXXIa) aus dem Addukt (XXIXa). Das Hauptprodukt der Verseifung dagegen bildet eine ausgezeichnet definierte, mit (XXXIa) isomere Säure, die offenbar nichts anderes vorstellt, als die exo-Form (XXXIb).

Dieses Versuchsergebnis überrascht nicht. Vielmehr entspricht es vollständig den Erfahrungen, die schon vor längerer Zeit[14]) in der Cyclopentadien-reihe gemacht worden sind. Auch dort entsteht aus dem *endo*-Ester (analog XXXIa) bei der Behandlung mit Na-methylat und anschließender Verseifung in überwiegender Menge das *exo*-Isomere (analog XXXIb). In Ergänzung zu diesen seinerzeit am Ester gemachten Beobachtungen konnte jetzt der Nachweis geführt werden, daß auch die alkalische Verseifung des entsprechenden Nitriles unter Umlagerung der Carboxyl-gruppe nach der *exo*-Stellung vor sich geht. Umgekehrt ließ sich in der Diphenyl-fulven-reihe der sterische Übergang (XXXIa → XXXIb) auch unter den gleichen Bedingungen wie in der Cyclopentadien-reihe, nämlich durch Behandlung des endo-Esters von XXXIa mit Na-äthylat verwirklichen. Zweifellos herrscht in dieser Hinsicht eine vollständige Analogie.

Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen hat das oben beschriebene Verhalten des (partiell hydrierten) Adduktes aus Diphenyl-fulven und Acrylsäure-nitril nichts Überraschendes mehr. Für die durch Umlagerung

[14]) K. Alder und G. Stein, A. 514, 211 (1934).

aus XXXIIa entstandene Säure (XXXIb) ließ sich die *exo*-Stellung der Carboxyl-gruppe direkt beweisen. Mit unterbromiger Säure geht sie nämlich glatt in das Br-lacton XXXIII über. Der Ringschluß nach einem der beiden am Aufbau der semicyclischen Doppelbindung beteiligten C-Atome ist nur von einer Carboxyl-gruppe in *exo*-Stellung aus möglich.

Daraus folgt für die (nicht umgelagerten) Addukte aus Acrylsäure bzw. aus Acrylsäure-nitril und Diphenyl-fulven (XXIXa und XXXa) sowohl wie für deren (partielle) Hydrierungsprodukte (XXXIa und XXXIIa) die endo-Stellung der Carboxyl- bzw. der Nitrilgruppe, d. h. die restlose Übereinstimmung mit dem oben eingehend beschriebenen Verhalten des Maleinsäure-anhydrides. Die beobachteten Unterschiede sind lediglich solche des Grades, nicht aber solche des Wesens.

3. Methyl-vinyl-keton, Phenyl-vinyl-keton, Crotonaldehyd und Vinylacetat als philodiene Komponenten

Die günstigen Erfahrungen mit der Acrylsäure und mit dem Acrylsäure-nitril haben dazu ermutigt, schließlich auch diese α,β-ungesättigten Carbonyl-verbindungen auf ihr Verhalten gegen Fulvene zu prüfen. Die beiden Ketone addieren das Diphenyl-fulven mit großer Leichtigkeit und die zu erwartenden Ketone entstehen in guter Ausbeute[15]). Da die Anlagerungen schon bei Raumtemperatur vor sich gehen, ist es verständlich, daß in beiden Fällen nur ein sterischer Typus gefunden wurde. Es ist nach dem beim Maleinsäure-anhydrid und bei der Acrylsäure gemachten Erfahrungen kaum zweifelhaft, daß auch diese Anlagerung nur zu den *endo*-konfigurierten Addukten führt. Anzeichen für das Auftreten der *exo*-Formen haben sich bislang keine ergeben.

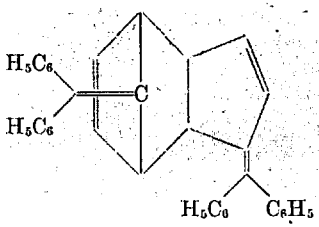
Im Gegensatz zu den genannten Ketonen zeigt der Crotonaldehyd keine Neigung, das Diphenyl-fulven zu addieren, jedenfalls nicht unter den gleichen Bedingungen. Vielmehr hat es sich gezeigt, daß das Diphenyl-fulven in Lösungen sowohl von Crotonaldehyd als solchen von Vinylacetat bei Raumtemperatur eine andere Veränderung erleidet, indem es sich allmählich thermisch polymerisiert.

V. Die thermische Polymerisation des Diphenyl-fulvens

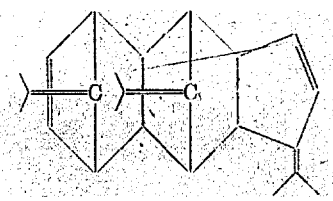
Bei den zuletzt geschilderten Versuchen wurden Lösungen des Kohlenwasserstoffes in Crotonaldehyd und Vinylacetat mehrere Wochen lang sich selbst überlassen. Dabei konnte die Abscheidung wohlausgebildeter

[15]) In der Reihe des Cyclopentadiens sind Additionen mit dem Vinyl-methyl-keton noch nicht beschrieben. W. Trimborn hat diese Lücke ausgefüllt. Die Ergebnisse sind in seiner Diss. Köln 1943 niedergelegt. Über die Anlagerungen von Vinyl-phenyl-keton an Cyclopentadien vgl. C. F. H. Allen, A. C. Bell, A. Bell und J. van Allen, Am. Soc. 62, 656 (1940).

kristalliner Massen beobachtet werden, in denen die erwarteten Addukte vorzuliegen schienen. Ihre nähere Untersuchung ergab indessen, daß diese Annahme nicht zutraf, sondern daß sich hier ohne Zweifel Polymerisate des Diphenyl-fulvens gebildet hatten. Nach den über die thermische Polymerisation des Cyclopentadiens vorliegenden Ergebnissen[16]), war beim Diphenyl-fulven die folgende polymer-homologe Reihe zu erwarten:



XXXIV



XXXV

Die mit den oben erwähnten Präparaten angestellten Versuche lassen kaum einen Zweifel daran, daß ein Dimeres (XXXIV) des Diphenyl-fulvens vorliegt. Die katalytische Hydrierung z. B. ergab die Aufnahme von zwei Mol Wasserstoff pro Mol Kohlenwasserstoff und die Ozonisation der Tetrahydro-verbindung lieferte Benzophenon als erwartetes Spaltstück[17]).

Nachdem diese zufälligen Beobachtungen einmal die Aufmerksamkeit auf die thermische Polymerisation des Diphenyl-fulvens gelenkt hatten, wurden einige systematische Versuche angestellt, durch Erhitzen des Diphenyl-fulvens in indifferenten Kohlenwasserstoffen wie Benzol oder Leichtbenzin diese Vorgänge herbeizuführen. Diese Bemühungen hatten das erwartete Ergebnis: Es wurden Kohlenwasserstoffe gefaßt, die nach ihrer Zusammensetzung Polymere des Diphenyl-fulvens vorstellten. Ihre physikalischen Eigenschaften, insbesondere ihr hoher Schmelzpunkt und ihre Löslichkeitsverhältnisse lassen kaum einen Zweifel daran, daß hier die höheren Glieder der oben formulierten, polymer-homologen Reihe vorliegen.

Diese Feststellung gibt auch eine Erklärung dafür, daß bei der Darstellung des Diphenyl-fulvens nach J. Thiele[18]) stets neben den ausgezeichnet ausgebildeten, großen rubinroten Kristallen des monomeren Diphenyl-fulvens in kleiner Menge braungelbe bis ziegelrote Kristallpulver anfallen, die bislang in der Literatur nicht erwähnt sind.

---

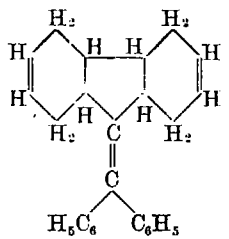
[16]) Vgl. die Zusammenfassung bei K. Alder und G. Stein, Angew. Chem. 47, 837 (1934).

[17]) Ein Dimeres des Dimethyl-fulvens ist in der Literatur beschrieben, J. Thiele und H. Balhorn, A. 348, 7 (1906).

[18]) J. Thiele, B. 33, 672 (1900).

Orientierende Versuche machen es sehr wahrscheinlich, daß sie aus den ersten Gliedern der oben formulierten polymer-homologen Reihe bestehen.

Abschließend sei hier noch über einen Versuch berichtet, das Diphenylfulven nicht wie bislang als Dien, — sondern als Philodien-komponente zu verwenden. Bei erhöhten Temperaturen addiert der Fulven-kohlenwasserstoff 2 Mol Butadien unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{26}H_{26}$, dem nach früher[19]) gemachten Erfahrungen die Konstitution XXXVI eines Fluoren-abkömmlings zuzuschreiben ist.



XXXVI

Beschreibung der Versuche

Diphenyl-fulven und Maleinsäure-anhydrid

1. *In kaltem Benzol.* Eine Lösung von 5,4 g Kohlenwasserstoff und 2,4 g Maleinsäure-anhydrid in 25 ccm Benzol beginnt bei Raumtemperatur im Verlauf von einigen Stunden feine blaßgelbe Kristalle abzuscheiden. Aufarbeitung nach 4 Tagen. Ausbeute quantitativ. Es liegt praktisch nur das A-Addukt vor. Schmp. 174° (aus Essigester).

2. In siedendem Äther. Ansatz analog 1. Man erhitzt 20 Minuten unter Rückfluß, wobei die Abscheidung von Addukt-A vor sich geht. Ausbeute quantitativ. Praktisch reines A-Isomeres.

Verwendet man zu dem gleichen Ansatz die 3fache Menge Äther und erhitzt 1 Stde. lang unter Rückfluß, so beträgt die Ausbeute an A-Addukt nur 4 g. Der Rest des Ausgangsmateriales wird unverändert wiedergewonnen.

3. In siedendem Benzol. Der Ansatz 1 wird 20 Minuten lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Ergebnis ist praktisch das gleiche.

Auch die Verwendung von 75 ccm Benzol als Lösungsmittel und die Verlängerung der Erhitzungszeit auf 3 bzw. 6 Stdn. bringt praktisch keine Änderung.

Erst bei einer Ausdehnung der Kochzeit auf 48 Stdn. werden neben etwa 5 g Addukt-A auch 2 g des Isomeren-B unter den Reaktionsprodukten gefunden.

4. In siedendem Toluol. Fast das gleiche Resultat wie bei der letzten Variante der Versuchsgruppe 3 wird dann erhalten, wenn man die Komponenten in 25 ccm Toluol 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

[19]) K. Alder und H. F. Rickert, B. 71, 379 (1938).

5. In siedendem Xylol. Werden 5,4 g Diphenyl-fulven mit 2,4 g Maleinsäure-anhydrid in 75 ccm Xylol 15 Minuten lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so erhält man bei verhältnismäßig guter Gesamtausbeute 3 Teile A- neben 2 Teilen B-Form.

Wird im voranstehenden Versuch die Erhitzungszeit auf 5 Stdn. ausgedehnt, so erhält man 5 Teile B-Isomeres als Hauptprodukt neben 2 Teilen des Isomeren-A.

Charakterisierung der beiden Isomeren A und B

Das reine Addukt-A bildet nach dem Umkristallisieren aus Essigester undurchsichtige, kleine farblose Kristalle vom Schmp. 174°.[20])

$C_{22}H_{16}O_3$ (328) Ber. C 80,5 H 4,9
Gef. » 80,7, 80,6 » 4,9, 4,9

Das Addukt der B-Reihe ist in Essigester leichter löslich als dasjenige der A-Reihe. Es bildet klare, harte Blöcke vom Schmp. 147/8°.

$C_{22}H_{16}O_3$ (328) Ber. C 80,5 H 4,9
Gef. » 80,3 » 5,0

Die beiden Anhydride A und B lassen sich auf Grund ihrer verschiedenen Kristallgestalt schon mechanisch weitgehend voneinander trennen. Ihre beste Isolierung erreicht man über die Dimethyl-ester (s. u.).

Freie Säure-A aus dem Addukt-A mit Soda-lösung. Schmp. 166—167° (aus Acetonitril).

Freie Säure-B aus dem Anhydrid-B mit Soda-lösung. Schmp. 195° (aus Acetonitril).

Die Methyl-estersäure-A wird erhalten bei 4stündigem Erhitzen des Adduktes-A in überschüssigem Methanol. Schmp. 158°.

$C_{23}H_{20}O_4$ (360) Ber. C 76,7 H 5,5
Gef. » 76,2 » 5,6

Die Methyl-estersäure-B wird wie diejenige vom Addukt-A bereitet. Schmp. 156°.

$C_{23}H_{20}O_4$ (360) Ber. C 76,7 H 5,5
Gef. » 76,6, 76,7 » 5,6, 5,5

Dimethyl-ester-A. 3 g A-Isomeres werden in 100 g Methanol bis zur Lösung auf dem Wasserbad erhitzt. Dann fügt man etwa 4 ccm conc. Schwefelsäure hinzu und erhitzt weitere 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden. Nach beendeter Umsetzung trägt man die Reaktionsflüssigkeit in Wasser ein, wobei sich der Dimethylester zunächst als Öl abscheidet, das alsbald zu einer feinflockigen Kristallmasse erstarrt.

Der Dimethylester der A-Form wird nach einiger Zeit abgesaugt und nach dem Trocknen aus Methanol umkristallisiert. Man erhält ihn so in Form von wohlausgebildeten, kompakten Kristallen. Schmp. 147°.

$C_{24}H_{22}O_4$ (374) Ber. C 77,0 H 5,9 2 OCH_3 16,6
Gef. » 77,0, 77,2 » 6,0, 6,0 » 17,0

Dimethyl-ester-B aus der Methyl-estersäure-B mit Diazomethan. Wohlausgebildete Kristallblöcke vom Schmp. 109°.

[20]) O. Diels und K. Alder, B. 62, 2086 (1929) geben für diese Verbindung den Schmp. 168° an.

Trennung der Isomeren A und B über die Dimethylester. Man erhitzt das Gemisch in überschüssigem Methanol 5 Stdn. auf dem Wasserbade, verestert die beim Abdampfen des Methanoles zurückbleibenden Estersäuren mit Diazomethan und kristallisiert die rohen Dimethylester aus Methanol um.

Beim langsamen Abkühlen scheiden sich aus der Lösung zwei Anteile ab, die durch geringfügige Verunreinigungen zwar schwach, aber deutlich verschieden intensiv gelb bis hellbraun gefärbt sind. Der dunkler gefärbte Anteil kann durch mechanisches Auslesen leicht abgetrennt werden und erweist sich nach dem Umkristallisieren aus Methanol durch Schmp. und Mischprobe (147°) als der im vorangehenden Absatz beschriebene Dimethylester der A-Form.

Die heller gefärbte Partie stellt den Dimethylester der B-Reihe vom Schmp. 109° vor.

Umlagerungen der A- und B-Reihe in die trans-Form

Isomerisation des A-Isomeren. 1 g Dimethylester des A-Isomeren vom Schmp. 147° wird in einer Lösung von 2 g Natrium in 20 g Methanol[21]) umgelagert. Zu diesem Zweck erhitzt man die Reaktionsflüssigkeit 5 Stdn. lang auf dem Wasserbad, fügt dann etwas Wasser hinzu und dampft den Methylalkohol weitgehendst ab. Zur Verseifung wird die wäßrig-alkalische Lösung zwei weitere Stunden gekocht. Nach dem Erkalten äthert man sie aus und fällt hierauf die *trans*-Säure durch Ansäuern mit Salzsäure.

Die rohe *trans*-Säure bildet eine feinkristalline, farblose Masse, die keinen scharfen Schmp. besitzt, sondern sich oberhalb 180° allmählich zersetzt. Sie wird daher ohne weitere Reinigung mit Diazomethan in ihren Dimethylester übergeführt.

Der auf diese Weise gewonnene Dimethylester der trans-Säure bildet nach dem Umkristallisieren aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 93°[22]).

Isomerisation des B-Isomeren. Die Umlagerung des Esters der B-Reihe (Schmp. 109°) erfolgt nach der gleichen Vorschrift. Der auf diese Weise erhaltene *trans*-Säure-dimethylester erweist sich durch Schmp. und Mischprobe (93°) als identisch mit dem oben aus der A-Form erhaltenen Ester.

Partielle Hydrierung der A- und B-Form

Dihydro-verbindung der A-Reihe. 6,5 g A-Anhydrid werden in Essigester gelöst und mit etwas Pd auf $BaSO_4$ als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff nimmt die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme stark ab. Man unterbricht die Hydrierung, entfernt den Katalysator durch Absaugen und engt die Essigesterlösung auf dem Wasserbade ein.

Die Dihydro-verbindung-A (IIa) ist in Essigester schwerer löslich als das nichthydrierte Addukt. Sie bildet nach dem Umkristallisieren aus Essigester farblose wohlausgebildete Kristalle vom Schmp. 213°[23]).

Dimethylester. 3 g des partiell hydrierten Anhydrides-A werden in 50 g Methanol 5 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit setzt man 3 g conc. Schwefelsäure zu und hält die Lösung weitere 5 Stdn. lang im

[21]) Hückel und Goth, B. 58, 447 (1925).

[22]) Über eine direkte Synthese dieses Esters aus Fumarsäure-chlorid und Diphenylfulven siehe S. 53/54.

[23]) Vgl. auch Diss. Rudolf Rühmann, Bonn 1939.

Sieden. Alsdann gießt man sie in 400 ccm Wasser ein, wobei der Dimethylester feinkristallin ausfällt. Schön ausgebildete Kristallnadeln vom Schmp. 161°.

Die gleiche Verbindung erhält man erwartungsgemäß durch Hydrieren des oben beschriebenen Dimethylesters der A-Reihe in Essigester.

Umlagerung der Dihydro-verbindung-A (IIa) in die trans-Form. 7 g des vorstehend beschriebenen Dimethylesters werden durch 5stündiges Erhitzen in einer Lösung von 7 g Natrium in 50 g Methanol umgelagert. Nach dieser Zeit wird die Lösung zur Verseifung des umgelagerten Produktes mit wenig Wasser versetzt und nach dem Abdampfen des Methanols weitere 2 Stdn. im Sieden gehalten. Man äthert die erkaltete Lösung aus und fällt die *trans*-Säure aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure. Sie zeigt nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril den Schmp. 230°.

Dimethylester der partiell hydrierten trans-Säure. 2,8 g dieser Säure werden in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 106°.

$C_{24}H_{24}O_4$ (376)	Ber. C 76,6	H 6,4	2 OCH_3 16,5
	Gef. » 76,4, 76,5	» 6,3, 6,4	» 16,6

Dihydro-verbindung der B-Reihe (IIb). 6,4 g Addukt der B-Reihe werden in Essigester gelöst und mit Pd auf $BaSO_4$ als Katalysator partiell hydriert. Die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wird hierbei rasch aufgenommen, während unter den gleichen Bedingungen die 2. Doppelbindung nicht angegriffen wird. Die beim Einengen der Lösung ausfallende Verbindung zeigt nach dem Umkristallisieren aus Essigester den Schmp. 142/3°.

Der Dimethylester des Dihydro-adduktes-B wird in gleicher Weise gewonnen wie die analoge Verbindung der A-Reihe. Kompakte Blöcke vom Schmp. 102—103° (aus Methanol).

Umlagerung der Dihydro-verbindung-B in die trans-Form. Der partiell hydrierte Dimethylester der B-Reihe wird in gleicher Weise wie derjenige der A-Reihe mit Natrium-methylat umgelagert. Die so erhaltene *trans*-Säure ergibt mit Diazomethan den oben beschriebenen *trans*-Säure-dimethylester vom Schmp. 106°. Die Mischprobe beider Stoffe zeigt keine Depression.

Versuche mit unterbromiger Säure

Addition an die Dihydro-verbindungen

1. B-Reihe. Br-lacton-carbonsäure (IV) aus dem Dihydro-addukt (IIb)

4 g des hydrierten Adduktes-B werden unter Erwärmen in 17,5 g 4n-Natronlauge und 150 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird heiß filtriert und auf 0° abgekühlt.

Alsdann bereitet man eine Na-hypobromit-lösung, indem man in eine Mischung von 15 ccm 4n-Natronlauge und 15 g Eis 1,3 ccm Brom bei —3 bis —5° unter gutem Schütteln und Kühlen in einer Eis-Kochsalzmischung eintropfen läßt.

Beide Lösungen gibt man sofort nach Fertigstellung in einem Guß zusammen und schüttelt das Ganze gut um. Nach 4stündigem Stehen in der Eis-Kochsalzmischung säuert man die Lösung mit verd. Salzsäure an. Dabei fällt die Br-lacton-säure sofort aus. Sie wird abgesaugt, auf Ton abgepreßt und schließlich im Exsiccator getrocknet.

Um sie in den Methylester zu überführen, behandelt man die ätherische Suspension der Br-lactonsäure mit Diazomethan. Nach beendeter Einwirkung wird der Äther i. V. abdestilliert. Den öligen Rückstand nimmt man in Essigester auf und erhält (evtl. nach Einengen i. V.) den Br-lacton-mono-methylester (entspr. IV) vom Schmp. 200/2° in guter Ausbeute (80—90 Proc.).

$C_{23}H_{21}O_4Br$ (441) Ber. C 62,6 H 4,8
Gef. » 62,4 » 4,8

Bei der Untersuchung der Mutterlauge haben sich keinerlei Anzeichen für die Anwesenheit eines zweiten Stoffes ergeben.

2. A-Reihe. Die Bromierung des hydrierten Adduktes-A (IIa) vom Schmp. 213° erfolgt nach der eben für die B-Reihe eingehend beschriebenen Vorschrift. Beim Verestern mit ätherischer Diazomethan-lösung erhält man nach dem Abdunsten des Äthers einen öligen Rückstand, der in Methanol aufgenommen wird. Bei successivem Einengen scheidet diese Lösung mehrere Kristallfraktionen ab, die sich durch Schmp. (161°) und Mischprobe als identisch erwiesen mit dem Dimethylester des (unbromierten) Dihydro-adduktes-A.

3. trans-Reihe. Br-lacton-carbonsäure (trans-Form von IV) aus der trans-Dihydroverbindung. Die Bromierung der hydrierten *trans*-Säure erfolgt ebenfalls nach der oben beim Dihydro-addukt-B (IIb) gegebenen Vorschrift. Man erhält beim Verestern des Rohproduktes mit Diazomethan den *trans*-Br-lacton-monomethylester (entspr. IV) in guter Ausbeute (etwa 90 Proc.). In den Mutterlaugen befindet sich kein zweiter Stoff.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus Essigester umkristallisiert. Wohlausgebildete, farblose Kristalle vom Schmp. 198°.

$C_{23}H_{21}O_4Br$ (441) Ber. C 62,6 H 4,8
Gef. » 62,6 » 4,7

Im Gemisch mit dem Br-lacton-mono-methylester (IV) der B-Reihe (Schmp. 200—202°) tritt eine starke Schmelzpunkts-depression ein.

Additionen an die (doppelt ungesättigten) Addukte

1. Anlagerung von HOBr an das Addukt-B

8,2 g des Adduktes-B (Ib) vom Schmp. 146/8° werden in 35 ccm 4n-Natronlauge und 300 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Diese Lösung wird heiß filtriert und auf 0° abgekühlt.

Alsdann bereitet man eine Na-hypobromit-lösung, indem man in eine Mischung von 30 ccm 4n-Natronlauge und 30 g Eis bei —3 bis —5° 2,6 ccm Brom unter gutem Schütteln in einer Eis-Kochsalz-mischung eintropfen läßt. Diese Lösung gibt man in einem Gusse zu der des Adduktes-B. Nach etwa 15 Minuten säuert man die Lösung mit Salzsäure an, filtriert die als farblose Kristallmasse abgeschiedene bromierte Säure ab und trocknet sie nach dem Abpressen auf Ton im Exsiccator. Das so erhaltene Rohprodukt schmilzt bei 200/210°.

Es wurde ohne Reinigung mit Diazomethan verestert. Beim fraktionierten Kristallisieren aus Essigester erhält man den Br-lacton-mono-methylester (entspr. VII) mit etwa 80 Proc. Ausbeute in Form wohldefinierter farbloser Kristalle vom Schmp. 225—227°.

$C_{23}H_{19}O_4Br$ (439) Ber. C 62,9 H 4,3 Br 18,2 OCH_3 7,1
Gef. » 63,1 » 4,4 » 17,9 » 7,4

Bei vereinzelten Ansätzen wurde neben dem eben beschriebenen Hauptprodukt aus den letzten Mutterlaugen in geringer Menge der weiter unten beschriebene Br-lacton-mono-methylester der A-Reihe isoliert. Er stammt zweifellos aus einer geringen Verunreinigung des als Ausgangsmaterial verwendeten Adduktes-B (Ib) mit dem Stereoisomeren-A (Ia).

2. Anlagerung von HOBr an das Addukt-A

Br-lacton-mono-carbonsäure-methylester (entspr. VIII). 8,2 g des endo-Adduktes (Ia) vom Schmp. 174° werden nach der Vorschrift, die beim Addukt-B oben ausführlich beschrieben wurde, in 35 ccm 4n-Natronlauge und 300 ccm Wasser gelöst und mit einer Na-hypobromit-lösung, die aus 30 ccm 4n-Natronlauge, 30 g Eis und 2,6 ccm Brom bereitet wird, bromiert. Hierbei fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Man verzichtet auf dessen Entfernung und säuert die Reaktions-flüssigkeit nach etwa ¼ Std. mit verd. Salzsäure an. Der Niederschlag wird abgesaugt, auf Ton abgepreßt und anschließend im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt schmilzt noch unscharf zwischen 115 und 125°. Nach dem Verestern in ätherischer Suspension mit Diazomethan und dem Umkristallisieren aus Essigester erhält man in fast quantitativer Ausbeute den Br-lacton-mono-carbonsäure-methylester (entspr. VIII) vom Schmp. 191°.

$C_{23}H_{19}O_4Br$ (439)	Ber.	C 62,8	H 4,3	Br 18,2	OCH_3	7,1
	Gef.	» 62,8	» 4,4	» 18,1	»	6,1

Die Untersuchung der anfallenden Mutterlaugen ergab keinerlei Anzeichen für die Anwesenheit eines zweiten Reaktionsproduktes.

Einwirkung von methanolischer Kalilauge und Bildung des Dilactons (IX). 1,5 g der eben beschriebenen, rohen Säure aus dem Addukt-A werden mit 10 ccm 25proc. methanolischem Kali zwei Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß und häufigem Umschütteln gekocht. Alsdann wird zur Lösung des ausgeschiedenen Salzes Wasser zugesetzt und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich ein öliges Produkt ausscheidet. Ungeachtet dieser Ausscheidung wird nun die salzsaure Lösung i. V. zur Trockne eingedampft und der Rückstand zwei Stdn. lang mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen KCl wird das Essigsäure-anhydrid i. V. abdestilliert. Hierbei bleibt ein Öl zurück, das beim Anreiben mit etwas Wasser kristallisiert. Die Kristalle werden nach dem Trocknen wiederholt aus Essigester umkristallisiert, bis sie den Schmp. 275/6° zeigen. Sie erweisen sich als halogenfrei, sind in Soda unlöslich und reagieren nicht mit Diazomethan.

$C_{22}H_{16}O_4$ (344)	Ber.	C 76,7	H 4,6
	Gef.	» 76,3	» 4,8

Hydrolyse des Dilactons zur Oxy-lacton-monocarbonsäure (entspr. X). 1 g des Dilactons (IX) wird durch Kochen mit wässeriger Natronlauge in Lösung gebracht und nach dem Erkalten angesäuert, wobei ein farbloses, kristallines Produkt ausfällt, das nach dem Trocknen roh bei 140° (u. Z.) schmilzt. Es wird in ätherischer Suspension mit Diazomethan verestert und nach dem Abdampfen des Äthers in Methanol aufgenommen. Diese Lösung scheidet — eventuell erst nach starkem Einengen — Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 165° (u. Z.) schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen wird der Stoff wieder fest und schmilzt schließlich bei 250°.

Dieses Verhalten gab Veranlassung zu dem folgenden Versuch: Eine Probe des Stoffes vom Schmp. 165° wird im trocknen Reagenzglas über den Schmelzpunkt erhitzt. Sie schäumt kurz auf und wird alsbald wieder fest. Nach dem Erkalten nimmt man den Rückstand in heißem Essigester auf und erhält so das Dilacton vom Schmp. 275—276°.

Nach dem Ergebnis der folgenden Analyse liegt im Stoff vom Schmp. 165° der Methylester der Oxy-lacton-monocarbonsäure (X) vor.

$C_{23}H_{20}O_5$ (376) Ber. C 73,4 H 5,3
Gef. » 73,1 » 5,3

Umlagerung in die trans-Form der Dioxy-dicarbonsäure (entspr. XI). 1 g des Esters vom Schmp. 165° wird in einer Lösung von 2 g Natrium in 20 ccm Äthylalkohol 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Alsdann setzt man dem Reaktionsgut Wasser zu und dampft den Äthylalkohol ab. Hierauf wird die wäßrig-alkalische Lösung 2 weitere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, anschließend mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, wobei die umgelagerte Säure ausfällt. Sie wird abgesaugt und schmilzt nach dem Trocknen (roh) bei etwa 110°. Nach dem Verestern mit Diazomethan und dem Umkristallisieren aus wenig Methanol erhält man den Dioxy-*trans*-dicarbonsäure-dimethylester (XI) als farblose Kristallmasse, die unter Aufschäumen[24]) bei 85° schmilzt.

$C_{24}H_{24}O_6$ (408) Ber. C 70,6 H 5,9
Gef. » 70,4 » 6,0

3. Anlagerung von HOBr an die trans-Säure

Di-brom-dilacton (VI) und trans-Br-lacton-monocarbonsäure. 8,2 g *trans*-Säure, dargestellt aus Diphenyl-fulven und Fumarsäure-chlorid (s. S. 53), werden nach der oben beim Addukt-B gegebenen Vorschrift bromiert. Nach dem Verestern der bromierten Säure mit ätherischer Diazomethanlösung erhält man aus conc. Essigester-lösung durch fraktionierte Kristallisation zwei Stoffe, die sich in der Kristallform und der Löslichkeit voneinander unterscheiden. Wenn das Reaktionsprodukt in größeren Kristallen gezüchtet wird, lassen sie sich durch mechanische Auslese bequem voneinander trennen.

I. Der leichter lösliche Br-lacton-monocarbonsäure-monomethylester bildet nach wiederholtem Umlösen aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 140°.

$C_{23}H_{19}O_4$ (439) Ber. C 62,9 H 4,3 Br 18,2 OCH_3 7,1
Gef. » 63,0 » 4,5 » 18,6 » 6,7

II. Der schwerer lösliche Stoff stellt das Di-brom-dilacton (VI) vor und wird aus den Spitzenfraktionen der Kristallisation des Rohproduktes erhalten. Schmp. 220—222° (aus Essigester).

$C_{22}H_{16}O_4Br_2$ (504) Ber. C 52,4 H 3,2 Br 31,8
Gef. » 52,7 » 3,3 » 31,6

Versuche mit Wasserstoff-superoxyd

I. A-Reihe

Oxido-lacton-oxy-carbonsäure (XIV). 3,5 g Anhydrid der A-Reihe werden in 10 g Eisessig suspendiert und portionsweise mit einer Mischung von 6 g Eisessig, 6 g Wasserstoffsuperoxyd und 0,3 g conc. Schwefelsäure versetzt. Nach einer Stunde wird die Temperatur auf 80—90° gesteigert und unter lebhaftem Rühren des Reaktionsgemisches 4 Stdn. lang auf dieser Höhe gehalten. Bereits nach 1—2 Stdn. ist Lösung erfolgt. Nach Beendigung der Operation wird diese Lösung in 400 ccm Wasser eingetragen, wobei das Reaktionsprodukt als fein-

[24]) Offenbar findet die nach Formel XI zu erwartende Methanol-abspaltung schon bei dieser Temperatur statt.

kristalline, farblose Masse ausfällt. Man saugt es ab, löst es in Natronlauge und fällt es erneut mit Salzsäure aus. Nach dem Absaugen und Trocknen des so vorgereinigten Produktes wird dieses direkt mit Diazomethan verestert.

Der Mono-methylester der Oxido-lacton-carbonsäure bildet eine farblose, in den üblichen organischen Lösungsmitteln äußerst schwer lösliche Kristallmasse, die sich am besten aus Malonsäure-diäthylester umkristallisieren läßt. Schmp. 320°.

$C_{23}H_{20}O_6$ (392) Ber. C 70,4 H 5,1 OCH_3 7,9
Gef. » 70,2, 70,5 » 5,2, 5,3 » 7,7, 8,0

Oxido-dicarbonsäure XII. 2 g Dihydro-Addukt-A (IIa) werden nach der oben gegebenen Vorschrift in Eisessig mit Wasserstoff-superoxyd oxydiert. Nach beendeter Oxydation fällt die Oxido-dicarbonsäure beim Verdünnen mit Wasser sofort kristallinisch aus. Der Schmp. des Rohproduktes ist noch sehr unscharf (80—180°). Kristallisiert man es aus Essigester um, so schmilzt es scharf bei 220° (u. Zers.).

$C_{22}H_{20}O_5$ (364) Ber. C 72,5 H 5,5
Gef. » 72,3 » 5,2, 5,4

Der durch Behandeln der Oxido-dicarbonsäure mit ätherischer Diazomethanlösung erhaltene Dimethyl-ester schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 215°.

$C_{24}H_{24}O_5$ (392) Ber. C 73,5 H 6,1 2 OCH_3 15,8
Gef. » 73,5 » 6,3 » 15,8; 15,4

Oxido-trans-dicarbonsäure. 1 g des oben beschriebenen Esters wird mit Namethylat in die *trans*-Säure umgelagert. Die Säure wird aus Essigester umkristallisiert und schmilzt bei 221°.

$C_{22}H_{20}O_5$ (364) Ber. C 72,5 H 5,5
Gef. » 72,7 » 5,6

II. B-Reihe

Lacton-oxy-carbonsäure (XVII). Die Oxydation wird in entsprechender Weise wie diejenige der A-Reihe durchgeführt.

Die Methylierung nimmt man zweckmäßig in einer Mischung von Äther und Essigester vor. Hierbei fällt ein kleiner Anteil eines farblosen kristallinen Pulvers aus, das den Schmp. 297° zeigt. Es handelt sich um das Oxydationsprodukt XIV des Adduktes der A-Reihe, das in geringer Menge dem Ausgangsmaterial beigemengt war. Die Äther-Essigester-lösung wird i. V. abgedampft und der Rückstand mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Der so erhaltene Monomethylester der Lacton-oxy-carbonsäure (XVII) bildet farblose, wohlausgebildete kompakte Kristalle, die bei 204° schmelzen.

$C_{23}H_{20}O_5$ (376) Ber. C 73,4 H 5,3
Gef. » 73,4 » 5,1

Oxydation des Dihydro-Adduktes der B-Reihe mit H_2O_2. 3 g Dihydro-Addukt der B-Reihe vom Schmp. 145° werden in 7,5 g Eisessig suspendiert und portionsweise mit einem Gemisch von 2,3 g Eisessig, 2,3 g Wasserstoff-superoxyd und 0,3 g conc. Schwefelsäure versetzt. Die Aufarbeitung wurde nach dem in den vorangehenden Fällen angewandten Verfahren durchgeführt. Der hierbei isolierte Methylester zeigte den Schmp. 105—106° und erwies sich durch Mischprobe als identisch mit dem Dimethyl-ester des Ausgangsmaterials.

Versuche mit Phenylazid

I. A-Reihe

1. Addition an das Anhydrid der A-Reihe

5 g des Anhydrides (Ia) werden in Essigester gelöst und mit 2,6 g Phenylazid versetzt. Diese Lösung wird alsdann 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Einengen scheidet sich das Hydrotriazol in Form von farblosen Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 227° schmelzen.

$C_{23}H_{21}O_3N_3$ (447)	Ber. C 75,2	H 4,7	N 9,4
	Gef. » 75,4, 75,1	» 4,8, 4,6	» 9,2, 9,3

2. Addition an den Dimethyl-ester der A-Reihe. Hydrotriazol XVIII.

7,5 g Dimethylester werden in Methanol gelöst und nach dem Zusatz von 3 g Phenylazid 3 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrotriazol als farblose Kristallmasse vom Schmp. 205° ab. Eine zweite Fraktion, die beim Einengen der Lösung gewonnen wird, zeigt den gleichen Schmp. Gesamtausbeute 6,5 g.

Das Hydrotriazol bildet nach dem Umkristallisieren aus Methanol kompakte farblose Kristalle vom Schmp. 205° (u. Z.).

Zur Zersetzung wird das Hydrotriazol in etwa der 5fachen Menge Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt, wobei unter lebhafter Stickstoff-entwicklung Zersetzung und Auflösung erfolgt. Beim Eingießen der Eisessig-lösung in Wasser fällt ein flockiger Niederschlag aus, der nach einiger Zeit abgesaugt wird. Schmp. des Rohproduktes 95—100°.

Acetylierung. Das Zersetzungsprodukt wird mit der 5fachen Menge Essigsäure-anhydrid 5 Stdn. auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten destilliert man das Essigsäure-anhydrid i. V. ab und reibt den Rückstand mit Methanol an. Nach einiger Zeit scheidet sich die Acetyl-verbindung (XXI) in Form sehr schön ausgebildeter Kristalle ab. Schmp. 197° (aus Methanol).

$C_{31}H_{27}O_5N$ (493)	Ber. C 75,5	H 5,5	N 2,8	$1OCH_3$ 6,3
	Gef. » 75,6, 75,3	» 5,6, 5,4	» 3,0, 3,0	» 6,5, 6,2

II. B-Reihe

1. Addition von Phenylazid an das Anhydrid der B-Reihe

3,5 g Anhydrid werden in Essigester gelöst und mit 2 g Phenylazid versetzt. Die Lösung wird mehrere Tage sich selbst überlassen und schließlich i. V. eingeengt. Dabei fällt das Hydrotriazol (entspr. XX) als farblose Kristallmasse aus. Aus Essigester umkristallisiert, schmilzt es bei 215° (u. Z.).

2. Addition an den Dimethylester der B-Reihe. Hydrotriazol XX

7,5 g Dimethylester werden in Methanol gelöst und nach Zugabe von 3 g Phenyl-azid 8 Tage sich selbst überlassen. Beim Einengen dieser Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich das Hydrotriazol (XX) als farblose Kristallmasse ab, die aus Methanol umgelöst wird. Schmp. 198°.

Im Gemisch mit dem stereoisomeren Hydrotriazol (XVIII) (Schmp. 205°) zeigt das oben beschriebene Hydrotriazol eine starke Depression.

Das Hydrotriazol (XX) wird durch schwaches Erwärmen in der 5fachen Menge Eisessig zersetzt, wobei es unter lebhafter N_2-Entwicklung in Lösung geht. Diese Lösung wird in 400 ccm Wasser gegossen. Hierbei fällt ein feinflockiger

Niederschlag aus. den man nach einiger Zeit absaugt und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält wohlausgebildete Kristalle vom Schmp. 184—185°. Mono-acetyl-verbindung entspr. XXVI.

$C_{32}H_{31}O_6N$ (525)	Ber.	C 73,1		H 5,9		N 2,7		$2OCH_3$ 11,8
	Gef.	» 73,3,	72,9	» 5,9,	6,0	» 3,0,	2,6	» 11,4, 11,8

Die entsprechende Di-acetyl-verbindung (XXIII) erhält man durch 3stündiges Erhitzen der Mono-acetyl-verbindung mit der 5fachen Menge Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß. Der beim Abdampfen des Essigsäure-anhydrides i. V. hinterbleibende ölige Rückstand wird in wenig Methanol aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet sich die Di-acetyl-verbindung als farblose Kristallmasse vom Schmp. 210° ab.

$C_{34}H_{33}O_7N$ (567)	Ber.	C 72,0		H 5,8		N 2,5		$2OCH_3$ 10,9
	Gef.	» 72,0		» 6,2		» 2,5,	2,5	» 11,0, 11,0

III. trans-Säure

Hydrotriazol (XIX). 7,5 g Dimethylester der *trans*-Säure werden in Methanol gelöst und nach dem Zusatz von 3 g Phenylazid mehrere Tage sich selbst überlassen. Beim Einengen i. V. bleibt das Hydrotriazol als Öl zurück, das in wenig Methanol aufgenommen wird. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank scheidet sich aus dieser Lösung das Hydrotriazol (XIX) als farblose Kristallmasse ab, die roh bei 165° und nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol bei 184—185° schmilzt.

Das Hydrotriazol wird durch schwaches Erwärmen in wenig Eisessig zersetzt, wobei es unter N_2-Entwicklung in Lösung geht. Hierauf trägt man die Lösung in etwa 400 ccm Wasser ein, wobei das Zersetzungsprodukt feinflockig ausfällt. Nach dem Absaugen und Trocknen wird das rohe Zersetzungsprodukt 3 Stdn. lang mit Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt. Den beim Abdampfen des Essigsäure-anhydrides i. V. verbleibenden Rückstand nimmt man in Methanol auf und erhält nach 12stündigem Stehen eine farblose Kristallmasse. Schmp. 238—242° nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol.

$C_{31}H_{27}O_5N$ (493)	Ber.	C 75,5		H 5,5				OCH_3 6,3
	Gef.	» 75,4,	75,3	» 5,6,	5,7			» 6,4, 6,5

Neue Diensynthesen mit Diphenyl-fulven

1. Addition von Diphenyl-fulven an Maleinsäure-dimethylester

4,6 g Diphenyl-fulven werden in wenig Benzol gelöst und mit 3 g Maleinsäure-dimethylester versetzt. Die Lösung wird sich selbst überlassen. Sie hellt sich im Verlauf von wenigen Wochen auf. Nach etwa 6 Monaten fallen beim Anreiben mit dem Glasstab Kristalle aus, die sich durch Schmp. (147°) und Mischschmelzpunkt als Dimethylester der A-Reihe erweisen.

2. Addition von Diphenyl-fulven an Fumarsäure-chlorid

4,6 g Diphenyl-fulven werden fein gepulvert und in wenig Äther suspendiert. Nach dem Zusatz von 3 g Fumarsäure-chlorid beobachtet man eine deutliche Erwärmung. Das Diphenyl-fulven geht beim Umschütteln rasch in Lösung und alsbald fallen die ersten Kristalle des Adduktes aus. Zur Vervollständigung der Umsetzung überläßt man den Ansatz einige Tage sich selbst, bevor man absaugt und aufarbeitet. Das Dichlorid der *trans*-Säure (III) bildet farblose Kristalle vom Schmp. 115—116°. Ausbeute: 5 g.

Wird das Dichlorid mit der 5fachen Menge Methanol übergossen, so geht es unter Wärmeentwicklung rasch in Lösung und bereits nach 1 Std. beginnt die Abscheidung des *trans*-Säure-dimethylesters vom Schmp. 92°.

Die Verbindung, die auf diesem Wege jetzt leicht zugänglich geworden ist, erweist sich durch Mischprobe als identisch mit dem oben durch Umlagerung aus den beiden *cis*-Estern der A-und B-Reihe erhaltenen *trans*-Ester.

3. Addition von Diphenyl-fulven an Acetylen-dicarbonsäure-dimethyl-ester

10 g fein gepulvertes Diphenyl-fulven werden in einer Pulverflasche mit 10 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester geschüttelt. Die Lösung wird immer dickflüssiger und erstarrt schließlich zu einer hellgelben kristallinen Masse. Nach 4 Tagen wird diese mit wenig Methanol versetzt und 3 weitere Tage geschüttelt. Das noch durch eine geringfügige Verunreinigung schwach gelb gefärbte Addukt (XXVII) wird schließlich abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Es bildet dann farblose, große Kristalle vom Schmp. 139°.

$C_{24}H_{20}O_4$ (372) Ber. C 77,4 H 5,4 2 OCH_3 16,7
Gef. » 77,4 » 5,5 » 16,2

Partielle Hydrierung. 7,5 g des Adduktes werden in Methanol suspendiert und nach Zusatz von etwas $Pd/BaSO_4$ hydriert. Nach Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff wird die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt, vom Katalysator abfiltriert und i. V. eingeengt. Aus der conc. Lösung scheidet sich der hydrierte Ester (XXVIII) als farblose Kristallmasse ab, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 137° schmilzt.

$C_{24}H_{22}O_4$ (374) Ber. C 77,0 H 5,9
Gef. » 77,1 » 6,0

Anlagerung von Phenylazid. 2 g des hydrierten Adduktes werden in Methanol gelöst und mit 1 g Phenylazid versetzt. Nach 10stündigem Erhitzen unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhält man bei starkem Einengen Kristalle, die nach dem Umkristallisieren bei 172—173° schmelzen.

$C_{30}H_{27}N_3O_4$ (493) Ber. C 73,0 H 5,5 N 8,5
Gef. » 72,9 » 5,6 » 8,9

Nach der Analyse liegt das erwartete Isomere der oben beschriebenen Hydrotriazole (XVIII—XX) vor.

4. Addition von Diphenyl-fulven an Acrylsäure

20 g Diphenyl-fulven werden mit einer ätherischen Lösung von Acrylsäure, die mit etwas Hydrochinon stabilisiert wird, unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen. Die Farbe der Lösung hellt sich allmählich auf und ein Teil des Adduktes fällt aus. Nach 2 bis 3 Monaten ist die Farbe des Fulvens vollkommen verschwunden. Man saugt das ausgefallene Produkt ab und kristallisiert es aus Acetonitril um. Die Säure (XXIXa) schmilzt bei 170°. Durch Abdampfen des Äthers i. V. und Anreiben des Rückstandes mit Acetonitril erhält man noch einen Anteil der gleichen Verbindung, der mit etwas dimerem Diphenyl-fulven (s. u.) verunreinigt ist und durch Behandlung mit Sodalösung leicht davon befreit werden kann.

$C_{21}H_{18}O_2$ (302) Ber. C 83,2 H 6,0
Gef. » 83,2 » 6,0

Als Rückstand hinterbleibt schließlich noch ein Öl, das auch nach der katalytischen Hydrierung keine Neigung zur Kristallisation zeigt.

Hydrierung. Das Addukt läßt sich in soda-alkalischer Lösung mit Pd-kolloid glatt hydrieren, wobei die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wird. Die hydrierte Säure (XXXIa) schmilzt nach dem Umkristallisieren ausAcetonitril bei 167°. Im Gemisch mit der nicht hydrierten Verbindung deutliche Depression. Die gleiche Verbindung tritt bei der Verseifung des hydrierten Diphenylfulven—Acrylsäure-nitril—Adduktes als Nebenprodukt auf.

5. Addition von Diphenyl-fulven an Acrylsäure-nitril

20 g fein gepulvertes Diphenyl-fulven werden mit überschüssigem Acrylsäurenitril, das mit etwas Hydrochinon stabilisiert wird, mehrere Tage lang geschüttelt und schließlich unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach etwa zwei Monaten ist die Farbe des Kohlenwasserstoffes verschwunden und das Addukt fällt aus. Bei Verwendung eines größeren Überschusses muß das Acrylsäure-nitril i. V. abdestilliert und der ölige Rückstand mit Äther angerieben werden. Man erhält so 80—90 Proc. des Adduktes (XXXa), das nach dem Umkristallisieren aus Leichtbenzin (70—80°) bei 137° schmilzt. In den Mutterlaugen, aus denen die letzten Fraktionen ölig ausfallen, befindet sich das isomere Addukt, auf dessen Reindarstellung verzichtet wurde. Ändert man die Versuchsbedingungen dahin ab, daß man das Diphenyl-fulven in überschüssigem Acrylsäurenitril 3 Tage lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, so erhält man die gleiche Verbindung nur in einer Ausbeute von 20 bis 30 Proc., während ein großer öliger Rückstand bleibt.

$C_{21}H_{17}N$ (283) Ber. C 89,0 H 6,0 N 5,0
Gef. » 89,1 » 6,2 » 5,2

Die Hydrierung verläuft glatt in Essigester-lösung mit PtO_2-Katalysator unter Aufnahme der für 1 Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff. Nach beendeter Wasserstoff-absorption wird der Katalysator abfiltriert und der Essigester i. V. abgedampft. Den Rückstand nimmt man in Acetonitril auf und erhält das Hydrierungsprodukt (XXXIIa) in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 125°.

$C_{21}H_{19}N$ (285) Ber. C 88,4 H 6,7 N 4,9
Gef. » 88,2 » 6,8 » 5,0

Verseifung. 4 g der hydrierten Verbindung werden in 100 ccm 30proc. methanolischer Kalilauge 3 bis 4 Tage lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 5 Stdn. beginnt Ammoniak zu entweichen. Wenn die Entwicklung beendet ist, etwa nach 72 Stdn., wird die Lösung zunächst mit Wasser versetzt und der Methylalkohol abdestilliert. Alsdann bringt man das ausgeschiedene Kaliumsalz durch Wasserzusatz in Lösung und ätherт die alkalische Lösung aus, um unverseiftes Nitril zu entfernen. Schließlich säuert man die Lösung an und nimmt die ölig anfallende Säure in Äther auf. Nach dem Trocknen des Äthers wird dieser abdestilliert und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen. Hieraus gewinnt man die Säure (XXXIb) vom Schmp. 157°.

$C_{21}H_{20}O_2$ (304) Ber. C 82,9 H 6,6
Gef. » 93,0 » 6,7

Die Säure bildet wasserklare Kristalle und gibt im Gemisch mit der oben beschriebenen Säure (XXXIa) vom Schmp. 167° eine starke Depression.

Aus der Mutterlauge des rohen Verseifungs-produktes wird in kleinerer Ausbeute die Säure vom Schmp. 167° isoliert.

Br-lacton (XXXIII). 3,5 g der Säure vom Schmp. 157° werden in der Wärme in 17,5 ccm 4n-NaOH und 150 ccm Wasser gelöst. Gleichzeitig bereitet man eine Natrium-hypobromit-lösung, indem man 1,3 ccm Brom in 15 ccm 4n-NaOH unter Kühlung in einer Kältemischung und kräftigem Umschütteln eintropfen läßt. Beide Lösungen werden in einer Kältemischung abgekühlt und sofort nach ihrer Herstellung in einem Guß zusammengefügt. Nach 4 Stdn. säuert man die Reaktions-flüssigkeit an, saugt das in Form farbloser Kristalle abgeschiedene Reaktionsprodukt ab, preßt es auf Ton und kristallisiert es nach dem Trocknen i. V. aus Leichtbenzin (70—80°) um. Schmp. 168 —169°.

$C_{21}H_{19}O_2Br$ (383) Ber. C 65,8 H 5,0
Gef. » 65,8 » 5,1

Die neue Verbindung reagiert erwartungsgemäß nicht mit Diazomethan.

Umlagerungsversuche mit den Säuren XXXIa u. XXXIb

Je 0,5 g der beiden Säuren werden in ätherischer Suspension mit Diazomethan verestert und nach dem Abdampfen des Äthers mit je 10 ccm 20proc. Na-äthylatlösung 5 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Alsdann wird die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt und nach dem Abdampfen des Alkoholes 2 Stdn. bis zur vollendeten Verseifung auf dem Wasserbad erhitzt. Man fällt die Säuren mit verd. Salzsäure aus und kristallisiert sie aus Acetonitril um. Dabei erhält man das folgende Ergebnis: Die Säure vom Schmp. 157° ist unverändert, während die Säure vom Schmp. 167° zum größten Teil in die Säure vom Schmp. 157° umgelagert worden ist.

Im Aussehen unterscheiden sich die beiden Säuren dadurch, daß die vom Schmp. 157° wasserklare, scharfkantige Kristalle bildet, während diejenige vom Schmp. 167° in weißen Rosetten kristallisiert.

6. Addition von Diphenyl-fulven an Vinyl-methyl-keton

11,5 g fein gepulvertes Diphenyl-fulven werden mit 3,5 g Vinyl-methyl-keton versetzt. Man überläßt die Suspension sich selbst und begnügt sich damit, sie des öfteren umzuschütteln. Im Laufe mehrerer Tage wird die Reaktionsflüssigkeit allmählich immer zähflüssiger und erstarrt schließlich vollständig zu einer farblosen kristallinen Masse. Diese wird noch kurze Zeit mit Methanol durchgeschüttelt und abgesaugt. Durch Auflösen in siedendem Methanol befreit man das rohe Reaktionsprodukt von geringen Mengen schwerlöslicher Verunreinigungen. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Addukt in Form von schönen, farblosen Kristallen ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 88° schmelzen.

$C_{22}H_{20}O$ (300) Ber. C 88,1 H 6,7
Gef. » 88,0 » 6,9

Die anfallenden Mutterlaugen wurden auf die Anwesenheit eines zweiten Adduktes untersucht. Das Ergebnis war negativ.

Hydrierung. 6 g des Adduktes werden in Methanol gelöst und mit PtO_2 als Katalysator hydriert. Nach etwa 1 Std. ist die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wird heiß vom Katalysator abfiltriert. Beim Erkalten fällt das Hydrierungsprodukt als farblose Kristallmasse vom Schmp. 118° aus.

7. Addition von Diphenyl-fulven an Vinyl-phenyl-keton

Eine Suspension von 20 g Diphenyl-fulven in 18 g Vinyl-phenyl-keton wird mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dabei geht das Diphenyl-fulven allmählich vollständig in Lösung und die Mischung wird zähflüssig. Nach Zusatz

von etwas Äthylalkohol fährt man fort, das Reaktionsgut noch einige Stunden auf der Maschine zu schütteln, wobei ein gelb gefärbter Niederschlag ausfällt. Er wird abgesaugt und getrocknet. Der Schmp. des Rohproduktes liegt bei 115—117°. Da wegen der Zersetzlichkeit des Adduktes weitere Reinigungsversuche unbefriedigend ausfielen, empfiehlt es sich, den Stoff erst durch partielle Hydrierung zu stabilisieren.

Katalytische Hydrierung. 20 g des rohen Adduktes werden in Essigester gelöst und nach Zusatz von PtO_2 hydriert. Hierbei wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff glatt aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und dem Einengen der Lösung fallen (evtl. erst nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank) farblose Kristalle aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester bei 127° schmelzen. Im Gemisch mit dem nichthydrierten Addukt geben sie eine starke Depression.

$C_{27}H_{24}O$ (364) Ber. C 89,0 H 6,6
Gef. » 89,2 » 6,4

Die Untersuchung der bei dem oben beschriebenen Versuch anfallenden Mutterlaugen ergab keine Anzeichen dafür, daß ein zweites Addukt unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen entsteht.

Thermische Polymerisation des Diphenyl-fulvens

Bei der Darstellung größerer Mengen Diphenyl-fulven nach der Vorschrift von J. Thiele[18]) fällt beim Umkristallisieren aus Petroläther neben den schönen dunkelroten Kristallen des Diphenyl-fulvens ein hellgelber, feinkristalliner Stoff aus, der in Lösungsmitteln wie Essigester, Benzol, Tetrahydro-furan sehr leicht löslich ist. Seine Löslichkeit in Alkohol ist gering. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten noch Aceton. Das so erhaltene Bis-diphenyl-fulven (XXXIV) ist in der Hitze unbeständig und zeigt einen unscharfen, zwischen 120° und 130° gelegenen Schmelzpunkt.

Katalytische Hydrierung. Man löst 9,2 g Bis-diphenyl-fulven in Essigester und fügt als Katalysator ein wenig PtO_2 hinzu. Beim Schütteln des Ansatzes in einer Wasserstoff-atmosphäre wird in etwa 2 Tagen etwas mehr als die auf 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff absorbiert. Nach beendeter Wasserstoff-aufnahme wird der Essigester i. V. abdestilliert, der Rückstand mit Äther angerieben und in Eis gestellt. Nach mehrstündigem Stehen fällt das Tetrahydro-bis-diphenyl-fulven in Form schöner, farbloser Kristalle aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Leichtbenzin bei 148—158° schmelzen[25]).

$C_{36}H_{32}$ (464) Ber. C 93,1 H 6,9
Gef. » 93,0 » 6,8

Ozonisation. In eine Lösung von 3 g Tetrahydro-bis-diphenyl-fulven in Chloroform leitet man 6 Stdn. lang unter Eiskühlung in mäßigem Tempo einen ozonhaltigen Sauerstoffstrom ein. Alsdann versetzt man die Lösung mit etwas Wasser, schüttelt das Gemisch einige Stunden auf der Maschine und unterwirft es schließlich der Destillation mit Wasserdampf. Das Destillat wird ausgeäthert und die chloroformhaltige Ätherlösung mit $CaCl_2$ getrocknet. Nachdem Äther und Chloroform über eine Kolonne abdestilliert worden sind, bleibt ein Öl zurück, das beim Animpfen mit Benzophenon kristallisiert. Der Stoff wurde in das Benzophenon-oxim überführt und mit einem Präparat anderer Herkunft identifiziert.

[25]) Die Tetrahydro-verbindung des monomeren Diphenyl-fulvens schmilzt bei 62,5—63°. B. A. Kasansky, A. F. Plate, K. M. Gnatenko, B. **69**, 956 (1936).

Polymeres Diphenyl-fulven

Erhitzt man Diphenyl-fulven 5 Stdn. im Bombenrohr auf 140°, so kristallisiert aus dem Lösungsmittel (Vinylacetat, Benzol oder Leichtbenzin), evtl. erst nach dem Einengen, ein hellgelb gefärbter Stoff aus, der nach dem Umkristallisieren aus Leichtbenzin bei 230—233° schmilzt. Die Ausbeute beträgt 10—15 Proc.

$C_{36}H_{28}$ (460) Ber. C 93,9 H 6,1
Gef. » 93,4, 93,2 » 6,5, 6,4

Offenbar liegen Polymer-homologe des Diphenyl-fulvens vor. Ihre Untersuchung ist im Gange.

Addition von 2 Mol Butadien an Diphenyl-fulven (XXXVI)

6 g Diphenyl-fulven, 6 ccm Dioxan und 20 ccm Butadien werden im Einschlußrohr 18 Stdn. auf 170—180° erhitzt.

Nach dieser Zeit ist die rote Farbe des Fulvens vollständig verschwunden. Beim Abdampfen des Dioxans und des dimeren Butadiens bleibt ein Gemisch des Adduktes mit Butadien-kautschuk als gelbe klebrige Masse zurück. Das Addukt wird zweckmäßig durch wiederholtes Auskochen mit Methanol herausgelöst. Aus den eingeengten Methanol-extrakten scheidet es sich zunächst als Öl ab, das im Verlaufe von einigen Tagen durchkristallisiert. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Essigester zeigt das so gewonnene Rohprodukt den Schmp. 140°, der bei wiederholtem Umkristallisieren aus Ligroin auf 156—158° steigt.

$C_{26}H_{26}$ (338) Ber. C 92,3 H 7,7
Gef. » 91,7, 91,7 » 7,7, 7,7

Dien-Synthese und Retro-dien-Zerfall in der Fulven-reihe[1])

Synthese von Fulven-carbonsäuren.

Von *Kurt Alder* und *Werner Trimborn*

(Eingelaufen am 24. September 1949)

Übersicht

I. Der sterische Verlauf der Fulven-additionen in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und von den Substituenten.
II. Dien-Synthese und Retro-dien-Zerfall in der Fulven-reihe.
III. Aufbau von Carbonsäuren der Fulven-reihe. Beiträge zur „Doppelbindungsregel".

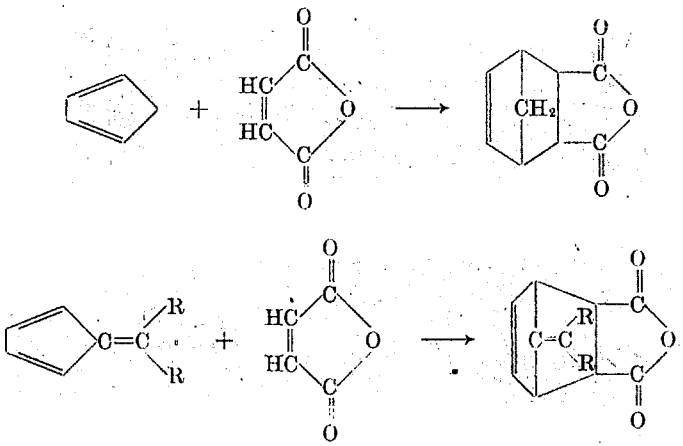
I.

Den wesentlichen Zug in dem Bilde, das die Dien-Synthese der Fulvene bietet, haben K. Alder und G. Stein[2]) bereits allgemein festgehalten.

[1]) XXIV. Mitt. Zur Kenntnis der Dien-Synthese. XXII. u. XXIII. Mitt. A. **566**, 1, 27 (1949).

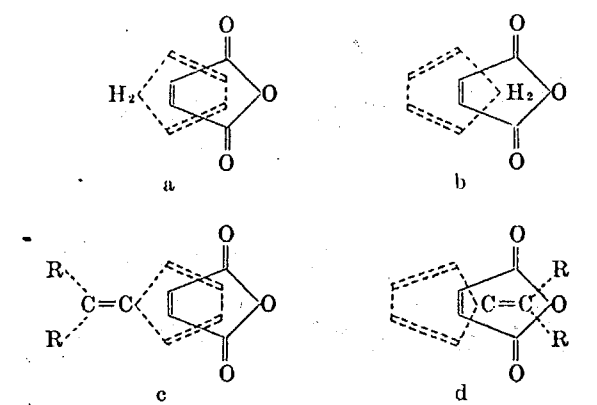
[2]) Angew. Ch. **50**, 514—15 (1937).

„Um das charakteristische neue Moment, das beim Übergang von Cyclopentadien zu den Fulvenen auftritt, hervorzuheben, stellen wir die Additionen beider Klassen an Maleinsäure-anhydrid einander gegenüber. In struktureller Hinsicht ist die Analogie eine vollkommene, da die Anlagerung bei den Fulvenen am cyclischen konjugierten System stattfindet:



Das neue Moment, das bei den Fulvenen auftritt, ist eine dritte (semicyclische) Doppelbindung, die zwar am Additionsakt nicht beteiligt ist, die aber die Orientierung der beiden Partner und damit auch den sterischen Verlauf der Addition in entscheidender Weise beeinflussen muß.

Sterisch erfolgt, wie oben nachgewiesen wurde, die Addition von Cyclopentadien an Maleinsäure-anhydrid aus der Orientierung maximaler Anhäufung von Doppelbindungen (a) und nicht aus einer Anordnung geringster Dichte (b). Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkt die entsprechenden beiden Orientierungen (c) und (d) bei den Fulvenen, so ist ohne weiteres zu erkennen, daß von diesem charakteristischen Unterschied in den beiden Orientierungskomplexen nicht mehr die Rede sein kann.



Vielmehr wird hier durch das Hinzukommen der dritten (semicyclischen) Doppelbindung die bevorzugte einseitige Anhäufung von Doppelbindungen bei der einen Gruppierung aufgehoben und notwendig in beiden Fällen durch eine gleichmäßigere Verteilung ersetzt. Wenn die Vorstellung zutrifft, daß die maximale Häufung von Doppelbindungen für den sterischen Ablauf der Additionen verantwortlich zu machen ist, dann dürfte in der Fulven-reihe die beim Cyclopentadien-typus vorhandene Selektivität im sterischen Ablauf nicht mehr auftreten. Wie das Experiment zeigt, trifft diese Annahme vollkommen zu. Die Addition von Dimethylfulven und von Pentamethylen-fulven an Maleinsäure-anhydrid, unter den gleichen Bedingungen wie beim Cyclopentadien in Benzol-lösung durchgeführt, verläuft sterisch nicht mehr selektiv. Vielmehr entstehen endo- und exo-Form in annähernd gleichem Mengenverhältnis nebeneinander."

Diese Erkenntnis beruhte auf den gemeinsam mit R. Rühmann durchgeführten Versuchen, die in der ersten der beiden vorangehenden Arbeiten niedergelegt sind. Die in der Folgezeit mit F. W. Chambers und mit W. Trimborn fortgeführten Arbeiten, die den Gegenstand der voraufgehenden Untersuchung bilden, haben unsere Kenntnis von der Dien-Synthese der Fulvene wesentlich erweitert und vertieft.

Die Untersuchungen, zunächst am System Diphenyl-fulven—Maleinsäure-anhydrid durchgeführt, lenkten unsere Aufmerksamkeit auf die Abhängigkeit des Verlaufes dieser Dien-Synthese von der Temperatur, und die Beobachtung, daß die Addition des Diphenyl-fulvens an Maleinsäure-anhydrid bei Raumtemperatur noch selektiv verläuft, während in siedendem Xylol die sterische Gegenform die bei Raumtemperatur gebildete „Normalform" überwiegt, hat die weitere Entwicklung des Gebietes entscheidend bestimmt.

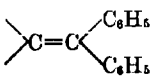
Wir konnten uns bald davon überzeugen, daß sich auch bei den aliphatischen Dienen das Mengenverhältnis von *endo* : *exo*-Form mit steigender Temperatur zugunsten des *exo*-Isomeren verschiebt; ja daß hier die Entstehung praktisch reiner *exo*-Formen schon bei niedrigeren Temperaturbereichen erfolgt als beim Diphenyl-fulven. So tritt z. B. beim Dimethyl-fulven dieser Effekt bereits in siedendem Benzol ein, während im Fall des Diphenyl-fulvens das *exo*-Isomere erst in siedendem Xylol zum Hauptprodukt der Reaktion wird und selbst unter diesen Bedingungen immer noch von erheblichen Mengen der *endo*-Form begleitet ist.

Mit fallenden Temperaturen verschieben sich diese Regelmäßigkeiten ganz parallel: Das Diphenyl-fulven erreicht schon bei +80° den Bereich der Selektivität und liefert unter diesen Bedingungen — und erst recht bei Raumtemperatur — fast ausschließlich die reine *endo*-Form. Im Vergleich hierzu sind die aliphatischen Diene selbst bei 0° noch erheblich von der sterischen Selektivität entfernt, wenngleich mit fallenden Temperaturen auch hier die Ausbeute an *endo*-Form auf Kosten des *exo*-Isomeren etwas zunimmt.

Betrachtet man das dargestellte Erfahrungsmaterial, das vorerst qualitativen Charakter trägt, vom Standpunkt der Substituenten im

Fulven-system aus, so gewinnt man den organischen Anschluß an die bisherigen Erkenntnisse über den sterischen Verlauf der Dien-Synthese: Das Diphenyl-fulven steht ganz offenkundig dem Cyclopentadien am nächsten. Bei Raumtemperatur addiert es das Maleinsäure-anhydrid sterisch selektiv und auch noch bei der Temperatur des siedenden Benzoles dominiert der gleiche sterische Typus, der beim Cyclopentadien das Feld vollständig beherrscht, auch hier weit über den anderen. Diese bevorzugte sterische Form ist, wie in der vorangehenden Untersuchung gezeigt wurde, die *endo*-Form, d. h. die gleiche, die aus Cyclopentadien und Maleinsäure-anhydrid erhalten wird. Die bislang untersuchten aliphatischen Fulvene, das Dimethyl- und das Pentamethylen-fulven, weichen von der Norm des Cyclopentadiens offenkundig stärker ab, da bei ihnen die ausschließliche Entstehung der *endo*-Formen selbst bei 0° noch nicht erreicht ist.

Diese Abschwächung in der Wirkung der semicyclischen Doppelbindung durch die Phenyl-gruppen wird fraglos in einer Mesomerie begründet sein, die auf eine Verteilung der π-Elektronen-wolke der semicyclischen Doppelbindung über das System



hinausläuft. Ein Parallel-effekt ist naturgemäß bei aliphatischen Substituenten nicht möglich. Hier bleiben die π-Elektronen stärker lokalisiert und kommen daher notwendig besser zur Wirkung. Die Weiterentwicklung dieser Vorstellungen im Experiment, die durch Variation der Substituenten im Fulven angestrebt wird, verspricht wertvolle Aufschlüsse über die wechselseitige Beeinflussung von Mehrfach-bindungen in ungesättigten Molekülen, die miteinander reagieren.

In der veränderten Stellung, die wir auf Grund unserer erweiterten Erfahrungen gegenüber der früheren Darstellung[2]) dem Diphenyl-fulven im stereochemischen System der Dien-Synthese einräumen, liegt — neben der ersten Kenntnis der Temperatur-abhängigkeiten dieser Phänomene — der bedeutsamste Fortschritt in dieser Gruppe von Dien-Synthesen. Damals schien dieses Fulven in seinem Verhalten dem Maleinsäure-anhydrid gegenüber als das Gegenstück zum Cyclopentadien und die aliphatischen Fulvene nahmen eine Mittelstellung zwischen beiden Extremen ein. Heute bildet es das Bindeglied zwischen dem Cyclopentadien und den aliphatischen Fulvenen.

II.

Die oben beschriebenen Erfahrungen und Gesichtspunkte werden ihr volles Gewicht fraglos erst dann erhalten, wenn sie durch eine kinetische Analyse der Vorgänge auch nach der quantitativen Seite hin festgelegt sind. Die technisch-analytischen Voraussetzungen für solche Unter-

suchungen liegen bei den Fulven besonders günstig[3]). Die Untersuchung der beiden Additionsreaktionen wird bei den tieferen Temperaturbereichen einsetzen müssen, wo die Gegenreaktion praktisch noch nicht ins Gewicht fällt. Unter dieser Voraussetzung gibt das Verhältnis der Ausbeuten von *endo* : *exo*-Form zugleich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten und, da für beide Reaktionen die Concentration der Ausgangsstoffe immer die gleiche ist, auch das Verhältnis $k_{endo} : k_{exo}$ wieder:

$$\textit{endo}\text{-Addukt} \underset{\underset{k_{endo}}{\longleftarrow}}{\overset{\underline{k}_{endo}}{\longrightarrow}} \text{Fulven} + \text{Mal.-anh.} \underset{\underset{\underline{k}_{exo}}{\longleftarrow}}{\overset{k_{exo}}{\longrightarrow}} \textit{exo}\text{-Addukt.}$$

Da — wie schon die qualitative Erfahrung zeigt — mit steigender Temperatur der Anteil der *exo*-Form an der Gesamtausbeute ansteigt und derjenige der *endo*-Form abnimmt, ist für k_{exo} der größere Temperaturkoeffizient zu erwarten.

Die stark überwiegende oder ausschließliche Entstehung von *exo*-Formen bei höheren Temperaturen (80° bei aliphatischen Fulvenen, 140—50° beim Diphenyl-fulven) kann indessen nicht allein auf diesen Unterschied zurückgeführt werden. Vielmehr spielt hier eine zweite Eigentümlichkeit der Dien-Synthesen mit Fulvenen eine ausschlaggebende Rolle, nämlich ihre Neigung, zum Unterschied von den Addukten des Cyclopentadiens schon bei relativ niedrigen Temperaturen rückläufig in ihre Komponenten zu zerfallen („Retro-dien-Zerfall"). Auch hier gibt die qualitative Erfahrung die ersten Anhaltspunkte. Wir haben uns im Versuch davon überzeugt, daß die reinen Fulven—Maleinsäureanhydrid—Addukte schon beim Erwärmen in Lösungsmitteln merklich dissoziieren, und zwar bezeichnenderweise diejenigen der aliphatischen früher als die des Diphenyl-fulvens und innerhalb der einzelnen Typen die *endo*-Form eher als das *exo*-Isomere. Diese verschieden stark ausgeprägte Tendenz der beiden Zerfalls-reaktionen $\underline{k}_{endo}$ und $\underline{k}_{exo}$ ist der zweite Faktor, der das typische Verhalten der Fulvene bei der Dien-Synthese maßgeblich bestimmt. Bildung und Zerfall der beiden isomeren Addukte laufen nebeneinander her und streben dem Gleichgewicht zu, das bei $v_{endo} = \underline{v}_{endo}$ und $v_{exo} = \underline{v}_{exo}$ erreicht wird und das sich mit steigender Temperatur mehr und mehr nach der Seite des *exo*-Isomeren verschieben muß[4]).

[3]) So ermöglicht z. B. die Farbe der Kohlenwasserstoffe die Anwendung von optischen Methoden.

[4]) Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das oben formulierte Doppelgleichgewicht ergibt für das Verhältnis der Concentrationen C_{endo} und C_{exo} im Gleichgewicht

$$\frac{C_{endo}}{C_{exo}} = K = \frac{k_{endo} \cdot \underline{k}_{exo}}{k_{exo} \cdot \underline{k}_{endo}}$$

Da nach unseren bisherigen Erfahrungen die Geschwindigkeiten im Nenner dieses Ausdrucks vor derjenigen des Zählers den größeren Temperatur-koeffizienten besitzen, folgt die Zunahme des *exo*-Isomeren im Gleichgewicht. — Wir kommen auf eine erweiterte Diskussion dieses Ausdrucks bei späterer Gelegenheit zurück.

Auch diese Folgerungen sind bereits im qualitativen Experiment verankert. Erwärmt man z. B. das *endo*- und das *exo*-Isomere des Dimethylfulven—Maleinsäure-anhydrid—Adduktes in siedendem Benzol, so erscheint in beiden Fällen die gelbe Farbe des Fulvens, bei der *endo*-Form rasch, beim *exo*-Isomeren langsam. Schon nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß erhält man aus dem ersten Versuch 80 Proc. *exo*-Form, während der zweite Ansatz in seiner Zusammensetzung noch kaum eine Veränderung zeigt: die *endo*-Form hat sich — zweifellos auf dem Weg über ihre Dissoziationsprodukte — in das *exo*-Isomere umgelagert. Der analoge Übergang beim Diphenyl-fulven erfordert längeres und höheres Erhitzen. Bei kürzerem Erhitzen der Komponenten ist die Gleichgewichtslage noch nicht erreicht und die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes daher naturgemäß eine andere.

In dieser Gruppe von Phänomenen labiler Art, wo Addition und inverser Zerfall auf einen kleinen Temperaturbereich zusammenrücken, erscheint der Ausbau unseres qualitativen Beobachtungsmaterials zu einer kinetischen Analyse ebenso aussichtsreich wie das Studium von Lösungsmitteleinflüssen auf die Lage der Gleichgewichte und auf die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen. Diese Untersuchungen sind in Angriff genommen in der Absicht, ihre Ergebnisse unseren Bemühungen um die allgemeine Natur der Dien-Synthese und mit ihr verwandter Reaktionstypen dienstbar zu machen.

III.

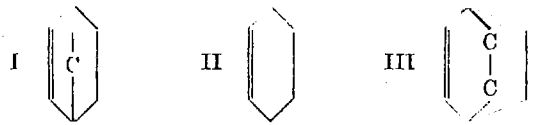
Wir haben im vorangehenden die beiden Eigenarten herausgestellt, die die Dien-Synthese der Fulvene kennzeichnet: die Aufhebung der sterischen Selektivität bei schon niedrigen Temperaturen und die leichte Reversibilität der Vorgänge. Die erste von ihnen haben wir eingangs auf die Anwesenheit und die Lage der semicyclischen Doppelbindung zurückgeführt. In der gleichen Ursache wurzelt letzten Endes auch die leichte Umkehrbarkeit der Addition. Von diesen Zusammenhängen soll im kommenden kurz die Rede sein:

Soweit wir bei dem heutigen Stand unserer Erfahrungen die Sachlage beurteilen können, sind für die Thermolabilität der Fulven—Maleinsäure-anhydrid—Addukte zwei Ursachen wirksam.

Die erste ist die in den Addukten herrschende Ringspannung[5]). Der Vergleich der durch Dien-Synthese des Cyclopentadiens erhaltenen Addukte mit ihren Analoga aus Butadien (allgemein aus acyclischen Dienen) und aus $\Delta^{1,3}$-Cyclohexadien ließ diesen Unterschied frühzeitig hervortreten. Er ist nur graduell. Die gespannten Abkömmlinge des Bicyclo-[1,2,2]-heptens (I) erleiden den „Retro-dien-zerfall" schon bei

[5]) K. Alder und G. Stein, B. **62**, 2351 (1929); A. **504**, 225 (1933); B. **67**, 613 (1934).

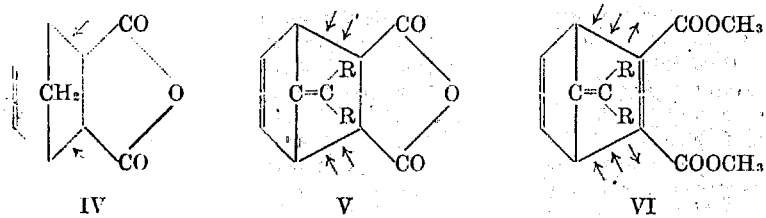
tieferen Temperaturen als ihre spannungsfreien Analoga des Cyclohexens (II) und des Bicyclo-[2,2,2]-octens (III):



Die Zugehörigkeit der Fulven-addukte zum Bicyclo-[1,2,2]-heptentypus (I) steht außer Zweifel und findet in allen Kriterien ihren Ausdruck, die für diese bicyclischen Olefine schon seit langem bekannt sind. Zu diesen Charakteristika gehört vor allem das gesteigerte Additionsvermögen, das die Doppelbindung in (I) vor derjenigen in (II) und (III) auszeichnet[6]). Die Anlagerung von Phenylazid, von Dienen und anderen Addenden an die Doppelbindung des Bicyclo-[1,2,2]-heptens sind die markantesten Belege für die Extremstellung gerade dieses Systems. Sie finden sich ohne Ausnahme in den Fulven-addukten wieder. Und so kann es nicht überraschen, daß diese auch ihre Neigung zum inversen Zerfall in Dien und Philodien mit den Cyclopentadien-addukten teilen.

Indessen ist diese Neigung eine so überragende, daß wir nicht fehlgehen, wenn wir dafür noch eine zweite Ursache verantwortlich machen. Sie beruht auf den Einflüssen, die von Doppelbindungen auf die Festigkeit einfacher Bindungen ausgeübt werden. Diese Beziehungen bilden bekanntlich den Gegenstand der „Allyl-gruppierungs"- oder „Doppelbindungs-regel", die besagt, daß in einem reagierenden Molekül die neben einem radikalischen Atom oder neben einer Mehrfachbindung stehende Einfachbindung verstärkt und die darauffolgende geschwächt ist. So wird bei thermischen Beanspruchungen in den Molekülen mit der Gruppierung C=C-C-C nicht die β, γ-, sondern die γ, δ-ständige-Bindung gelöst. $\alpha\ \beta\ \gamma\ \delta$

Diese Regel kommt bei den Addukten der Fulven-reihe in besonders überzeugender Weise zum Ausdruck. Sie läßt die Unterschiede in der thermischen Beständigkeit der Addukte des Maleinsäure-anhydrides an Cyclopentadien und an die Fulvene sofort verständlich erscheinen.



[6]) Siehe z. B. K. Alder und G. Stein, Angew. Ch. 47, 837 (1934).

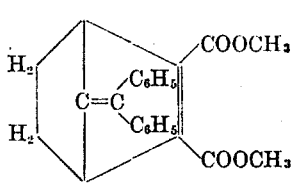
Das zuerst genannte Anhydrid (IV) zerfällt erst oberhalb 250° mit merklicher Geschwindigkeit im Sinne der „Doppelbindungs-regel" an den markierten Stellen unter Bildung von Cyclopentadien und Maleinsäure-anhydrid. Daß der analoge Zerfall bei den Fulven-addukten vom Typus V schon unterhalb 100° und in verd. Lösung vor sich geht, wird verständlich, da sich hier die markierten Bindungen in γ,δ-Stellung zu zwei Doppelbindungen, der cyclischen und der semicyclischen, befinden. Hier muß sich der von O. Schmidt[7]) zur Erklärung der Doppelbindungsregel angenommene Kopplungs-effekt der π-Elektronen der Doppelbindung mit den σ-Elektronen der benachbarten Einfachbindungen verstärkt auswirken und daher zu einer extremen Schwächung der γ,δ-ständigen Einfachbindung führen.

Beim Übergang vom Diphenyl-fulven—Addukt des Maleinsäureanhydrides (entspr. V) zu demjenigen des Acetylen-dicarbonsäuredimethylesters (VI) kommt eine dritte Doppelbindung ins Spiel, die sich, wie das Schema erkennen läßt, im Sinne einer „Wiedererstarkung" der durch die beiden anderen Doppelbindungen geschwächten Einfachbindungen auswirken wird. Im Einklang mit dieser Forderung der „Doppelbindungs-regel" besitzt das Addukt VI auch, verglichen mit dem Addukt V, eine größere Stabilität.

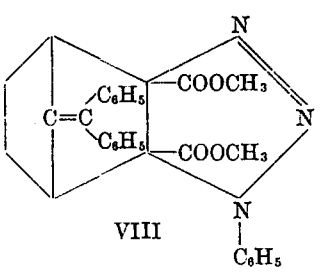
Die Richtigkeit dieser Auffassung kommt besonders plastisch zum Ausdruck, wenn eine der beiden cyclischen Doppelbindungen in VI durch Anlagerung aufgehoben wird.

Das in der vorangehenden Arbeit beschriebene Addukt aus Diphenylfulven und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (VI) erleidet sehr leicht einen merkwürdigen thermischen Abbau, der nicht allein für seine Konstitution aufschlußreich ist, sondern verallgemeinernde Versuche angeregt hat.

Bei der partiellen katalytischen Hydrierung geht das dreifach ungesättigte Addukt VI in die Dihydro-verbindung (VII) über. Als Derivat des Bicyclo-[1,2,2]-heptens gibt diese Verbindung mit Phenylazid glatt ein Hydrotriazol (VIII), das mit den drei in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Hydrotriazolen der A-, der B- und der *trans*-Dimethylester-Reihe isomer ist.



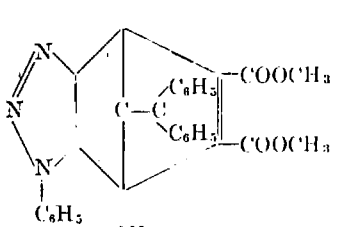
VII



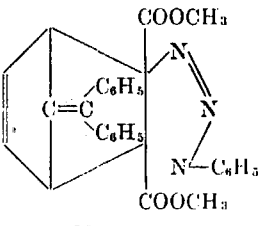
VIII

[7]) O. Schmidt, B. 68, 60 (1935).

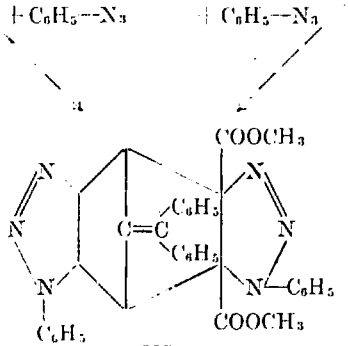
Führt man den gleichen Versuch mit dem (nichthydrierten) Dimethylester (VI) aus, der zwei Bicyclo[1,2,2]-hepten-Doppelbindungen enthält, so sollte die Anlagerung von Phenylazid zweimal nacheinander stattfinden und schließlich zum Bis-hydrotriazol (XI) führen. Tatsächlich finden beide möglichen Additionen des ersten Phenylazid-moleküles statt. Jedoch bleibt die Anlagerung des zweiten an die primär entstandenen Mono-hydrotriazole (IX) und (X) aus, da diese, bevor es zur Anlagerung kommt, schon unter den milden Versuchsbedingungen — Kochen der Komponenten in Methanol-lösung — einen thermischen Zerfall erleiden, der in dem einen Fall (X) das Diphenyl-fulven (XIV) und den 1-Phenyl-1,2,3-triazol-(4,5)-dicarbonsäure-dimethylester (XV), in dem anderen den Dimethylester der ω,ω-Diphenyl-fulven-3,4-dicarbonsäure (XIII) und das 1-Phenyl-1,2,3-triazol (XII) liefert[8]):



IX



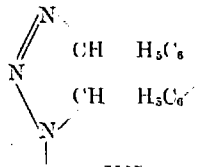
X



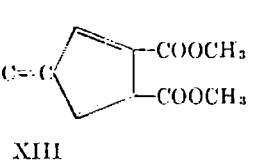
XI

Zerfall

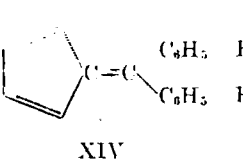
Zerfall



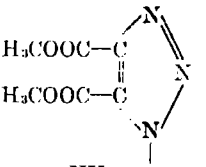
XII



XIII



XIV



XV

[8]) Diese von W. Trimborn bearbeitete Synthese von Fulven-dicarbonsäuren ist — außer in dessen Dissertation, Köln 1943 — auch bereits bei K. Alder in „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie" (Verlag Chemie, Berlin 1943), S. 316, beschrieben.

Diese Beobachtungen sind in mehrfacher Hinsicht aufschlußreich. Zunächst beweisen sie die Richtigkeit des oben[9]) für die Anlagerung von Diphenyl-fulven an den Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester formulierten Schemas, d. h. das Addukt hat die Konstitution VI.

Darüber hinaus aber besitzen sie präparatives Interesse. Dicarbonsäuren, die sich von Fulvenen ableiten, sind bislang unbekannt und auf dem vorgezeichneten Wege jetzt leicht zu erhalten, besonders wenn es gelingt, das Verfahren weiter zu vereinfachen und die Spaltung nur in eine Richtung (VI) → (XIII) + (XII) zu lenken. Von diesen Überlegungen ausgehend, haben wir den Versuch unternommen, die Dihydro-Verbindung VII selbst thermisch zu zerlegen. Dabei stellt sich heraus, daß beim Siedepunkt des Methanoles (65°), des n-Butanoles (117°) und des Xyloles (141°) noch keine Dissoziation erfolgt, daß jedoch beim Siedepunkt des Malonsäure-diäthylesters (195°) der angestrebte Effekt eintritt: die Verbindung VII zerfällt unter diesen Bedingungen quantitativ in Äthylen und ω,ω-Diphenyl-fulven-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (XIII).

Diese thermische Spaltung bildet die Parallele zur Pyrolyse der partiell hydrierten Addukte aus Furanen und Acetylen-dicarbonsäureestern, die nach K. Alder und H. F. Rickert[10]) zu Furan-3,4-dicarbonsäuren führen.

Die noch offen bleibende Frage nach der Abhängigkeit der thermischen Stabilität von der Konfiguration, nach dem Unterschied in der Zerfallsneigung bei den *endo*- und *exo*-Formen der Fulven—Maleinsäure-anhydrid—Addukte wird in einer späteren Untersuchung behandelt werden. Gerade dieser Unterschied bestimmt das Bild, das die Dien-Synthesen in der Fulven-reihe bilden, wie wir oben gezeigt haben, in einem entscheidenden Punkte.

Beschreibung der Versuche

Synthese des ω,ω-Diphenyl-fulven-3,4-dicarbonsäure-dimethylesters (XIII)

Beim Erhitzen einer Lösung des Adduktes von Diphenyl-fulven an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester[11]) mit 2 Mol Phenylazid in Methanol beobachtet man, daß sich die anfangs farblose Lösung alsbald rot zu färben beginnt. Die Intensität der Färbung nimmt mit fortschreitender Umsetzung zu. Nach 6stündigem Kochen dampft man das unverbrauchte Phenylazid und das Methanol i. V. ab. Der Rückstand wird nun zunächst wiederholt mit kalter verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Den

[9]) Siehe die vorangehende Arbeit.

[10]) B. 70, 1354 (1937); vgl. auch K. Hofmann, Ch. Chen, A. Bridgwater und A. E. Axelrod, Am. Soc. 69, 191 (1947).

[11]) Siehe die vorangehende Arbeit.

salzsauren Auszug versetzt man mit überschüssiger Soda-lösung und äthert ihn aus. Nach dem Trocknen der Äther-lösung über $CaCl_2$ und nach Abdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das beim Anreiben zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Sie wird wiederholt aus Wasser umkristallisiert und bildet dann farblose Blättchen vom Schmp. 54°.

$C_8H_7N_3$ (145) Ber. C 66,2 H 4,8 N 29,0
Gef. » 66,1 » 5,0 » 29,1, 28,9

Nach dem Ergebnis der Analyse und nach Schmp. und Eigenschaften der Base liegt das 1-Phenyl-1,2,3-triazol (XII) vor. Mit einem Präparat anderer Herkunft (Schmp. 55—56°) gemischt, erfolgt keine Depression.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wird wiederholt mit heißem Wasser ausgekocht, wobei ein farbloser Stoff in Lösung geht, während ein roter Anteil zurückbleibt. Aus den wässerigen Auszügen scheiden sich beim Erkalten feine lange Nadeln ab, die sich durch ihren Schmp. (127°) und durch die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat[12]) als identisch erweisen mit dem 1-Phenyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (XV).

$C_{12}H_{11}O_4N_3$ (261) Ber. C 55,2 H 4,2 2 OCH_3 23,8
Gef. » 54,8, 55,0 » 4,3, 4,5 » 24,1, 24,0

Der sowohl in verd. Salzsäure als auch in heißem Wasser unlösliche, rot gefärbte Rückstand wird nach dem Trocknen wiederholt aus Methanol umkristallisiert und dabei in Form von hellroten Kristallnadeln erhalten, die bei 165—167° schmelzen.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346) Ber. C 76,3 H 5,2
Gef. » 75,9, 76,3 » 5,2, 5,3

Es liegt der ω,ω-Diphenyl-fulven-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (XIII) vor.

Thermische Spaltung des partiell hydrierten Adduktes (VII) von Diphenyl-fulven an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester

Beim Erhitzen von (VII) in siedendem Malonsäure-diäthylester färbte sich die Lösung allmählich rot und das Addukt spaltete quantitativ Äthylen ab. Die Malonester-lösung wurde i. V. eingeengt und der Rückstand wiederholt aus Methanol umkristallisiert. Der so erhaltene ω,ω-Diphenyl-fulven-3,4-dicarbonsäure-dimethylester bildet hellrote Kristallnadeln vom Schmp. 165/7°, die im Gemisch mit dem oben beschriebenen Präparat keine Depression zeigen.

[12]) Michael, J. pr. [II], 48, 94 (1893).

Spaltung des partiell hydrierten Adduktes aus Dimethyl-fulven- und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester

a) *mit Phenylazid:* Beim Erhitzen obiger Verbindung mit Phenylazid beobachtet man eine zunehmende Rotfärbung der Lösung. Die Aufarbeitung des Ansatzes in der oben beim Diphenyl-fulven beschriebenen Weise ergibt zwar auch hier 1-Phenyl-1,2,3-triazol und 1-Phenyl-1,2,3-triazol-dicarbonsäure-dimethylester. An Stelle des Dimethyl-fulven-dicarbonsäure-dimethylesters entstand aber nur ein rotes Öl, von dessen Untersuchung vorerst abgesehen wurde.

b) *durch Erhitzen:* Beim Erhitzen in Malonester wird ebenfalls quantitativ Äthylen abgespalten, doch blieb nach dem Einengen der Lösung i. V. nur eine dunkle, harzige Masse zurück.

Die Versuche werden weiter fortgesetzt.

Über die Polymerisation von Vinylverbindungen durch das System: Diacylperoxyd — tertiäres Amin

Von *Leopold Horner* und *Ernst Schwenk*

(Aus dem chemischen Institut der Universität Frankfurt/M.)

(Eingelaufen am 23. September 1949)

In ausführlichen Arbeiten berichtet W. Kern zusammenfassend über das in den Laboratorien der ehemaligen I. G.-Farbenindustrie A.G. entwickelte Verfahren der Redoxkatalyse.[1]) In einer Reihe von Patenten wurden in den Jahren 1940—44 Vorschriften niedergelegt, welche die Polymerisation von Mono- und Divinylverbindungen und deren Mischung zu Polymeren mit bisher unerreichten mechanischen Eigenschaften gestatteten. Heute wird dieses Polymerisationsverfahren in größtem Umfang in den USA. geübt.

Das gemeinsame Merkmal dieser Patente besteht darin, daß ein Oxydationsmittel, z. B. ein Diacyl-peroxyd (PO—OP), und ein Reduktionsmittel, z. B. Fe^{++} gleichzeitig auf eine polymerisationsfähige Komponente M einwirken. W. Kern sieht den Mechanismus dieser Umsetzung darin, daß das Peroxyd in monovalenter Reaktion durch das zweiwertige Eisen zum Säureanion und dem Radikal reduziert wird (a). Letzteres löst die Polymerisation aus (b). Durch Zugabe eines geeigneten Reduktionsmittels YH wird Fe^{+++} wieder in das wirksame Fe^{++} überführt (c).

$$PO\overset{x}{\underset{x}{}}OP + Fe^{++} \xrightarrow{(a)} PO— + PO^{-} + Fe^{+++}$$

$$PO— + nM \xrightarrow{b} PO—(M)_n—$$

$$Fe^{+++} + YH \xrightarrow{c} Fe^{++} + Y + H^{+}$$

[1]) J. makrom. Ch. I, 209 (1948).

Dieser Reaktionsablauf besitzt allgemeine. Gültigkeit, setzt aber in vieler Hinsicht sorgfältig aufeinander abgestimmte Reaktionspartner und Umsetzungsbedingungen voraus.

Anormale Beschleunigereffekte

Es ist auffallend, daß auch Verbindungen von Elementen, wie Zn, Mg, Na, Al, die nur in einer Wertigkeitsstufe bekannt sind, die Polymerisation beschleunigen. Eine experimentell begründete Deutung steht noch aus.

Nicht weniger bemerkenswert ist die Aktivierung der Polymerisation durch Peroxy-Verbindungen und Amine, insonderheit der tert. Amine, da primäre und sek. Amine keine wirksame „Co-katalysatoren" sind, wie vorweggenommen werden soll. Die Entdeckung der Polymerisationsbeschleunigung durch tert. Amine geht auf Hopff und Mitarbeiter[2]) zurück. So war Triäthanol-amin—Peroxyd über Jahre hin das leistungsfähigste System zur Polymerisation von Vinylverbindungen in Block und in Emulsion.

Logemann und Becker[3]) berichten, daß es W. Hiltner gelungen sei, als Einwirkungsprodukte von Persulfaten auf aliphatische tertiäre Amine Aldehyd und Wasserstoffperoxyd nachzuweisen. Auf Grund dieses Befundes war es naheliegend, eine Deutung im Sinne des Redoxschemas vorzuschlagen. Dabei war über die Vorstufe, die zu Aldehyd und Wasserstoffperoxyd führte, bis jetzt noch nichts bekannt.

Über die Wechselwirkung zwischen Peroxyd und tertiärem Amin

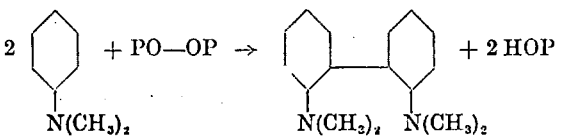
Wir haben uns mit dem System Peroxyd—Amin in der Absicht befaßt, um

1. den Reaktionsmechanismus aufzuklären und etwas über die Zwischenstufen auszusagen,
2. den Beweis für die Radikalnatur der Zwischenprodukte zu erbringen als Ausdruck ihrer Fähigkeit, Polymerisation auszulösen,
3. die offensichtliche Sonderstellung der tert. Amine gegenüber den prim. und sek. Aminen zu deuten und verständlich zu machen.

Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit zwischen tert. Amin und Peroxyd läßt sich durch einen einfachen Versuch demonstrieren. Wenn man gepulvertes Dibenzoylperoxyd mit einem Tröpfchen tert. Amins — am einfachsten Dimethylanilin — versetzt, so verpufft das Peroxyd quantitativ unter Ausstoßung eines weißen Rauchpilzes. In Benzol- oder Chloroformlösung tut sich die Triebkraft der Umsetzung durch eine er-

[2]) Pat. Anm. J. 69, 441; J. 70, 788 (1941); J. 73, 454 (1942).
[3]) J. makrom. Ch. III, 31 (1949).

hebliche Wärmetönung kund. Hierbei geht das eingesetzte Dibenzoylperoxyd quantitativ in Benzoesäure über. Das Amin selbst verwandelt sich in eine höhermolekulare Substanz. Wenn man Dimethylanilin und Peroxyd im Verhältnis 4 : 1 umsetzt, so läßt sich nach Entfernung der Benzoesäure aus dem zunächst schmierigen Anteil durch Destillation und Umlösen ein kristallisiertes Produkt isolieren, dessen Analyse und Molgewichtsbestimmung für ein dimeres Dehydrierungsprodukt des Dimethylanilins sprechen. Eine Prüfung der Literatur ergab, daß es sich um das o,o'-Dimethylaminodiphenyl handelt, das nach folgender Gleichung zustande gekommen sein mußte:



Es handelt sich hierbei offenbar um ein Zwischenprodukt, das durch Einhaltung besonderer Konzentrations- und Reaktionsbedingungen abgefangen werden konnte; denn wenn man einen Überschuß von Dibenzoylperoxyd auf Dimethylanilin einwirken läßt, so erhält man einen maximalen Verbrauch von 6 Mol Peroxyd auf 1 Mol Amin, d. h., ein Mol Amin bewirkt die Bildung von 12 Molekeln Benzoesäure. In der Absicht, den Grenzwert des maximalen Peroxyd-verbrauchs bei verschiedenen Concentrationen von Dimethylanilin zu bestimmen, haben wir wechselnde Mengen von Dimethylanilin in 60 ccm Benzol mit 0,01 Mol Dibenzoylperoxyd bei Zimmertemperatur umgesetzt und sind zu den in Tab. 1 niedergelegten Werten gekommen.

Tab. 1.

Dimethylanilin 10^{-5} Mol	in 60 ccm Benzol		in 60 ccm CCl_4	
	Peroxyd-verbrauch 10^{-4} Mol	Mole Benzoesäure pro Mol Amin	Peroxyd-verbrauch 10^{-4} Mol	Mole Benzoesäure pro Mol Amin
25	8	6,4	9,4	4
50	21	8,4	24	9,8
75	48	12,8	48	12,8
100	66	13,2	63	12,6
125	74	12,6	—	—
150	88	11,7	87	11,6

Das ungewöhnlich hohe Verhältnis von gefundener Benzoesäure zu Amin war für uns überraschend und führte zu der Frage nach der Herkunft des zur Bildung der Benzoesäure aus dem Dibenzoylperoxyd notwendigen Wasserstoffs. War das Dimethylanilin der ausschließliche Wasserstoffdonator oder aber war das Lösungsmittel im Sinne einer

RH-Reaktion in ähnlicher Weise an der Bildung der Benzoesäure beteiligt, wie dies bei der Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Triphenylmethyl von Wieland und Indest[4]) gefunden worden war? Zur Entscheidung dieser Frage ließen wir die Umsetzung in Tetrachlorkohlenstoff vor sich gehen und fanden als Maximalwerte das gleiche Verhältnis. Demnach fungiert das Amin als alleiniger Wasserstoffdonator. In der 4. und 5. Spalte von Tab. 1 sind die Werte in Tetrachlorkohlenstoff angegeben.

Diese Ergebnisse sind nur so zu deuten, daß praktisch der gesamte im Dimethylanilin vorhandene Wasserstoff zur Reduktion des Dibenzoylperoxyds verbraucht wird. Eine Entscheidung dieser Frage auf präparativem Wege dürfte auf Grund der unerfreulichen Eigenschaften des nach der Entfernung der Benzoesäure verbleibenden Rückstandes sehr schwer sein.

Wir haben geglaubt, daß als Stütze für diese Annahme 2,4,6-Trichlordimethylanilin in einem geringeren Umfange Dibenzoylperoxyd zersetzen würde. Bemerkenswerterweise bleibt mit diesem Amin — anscheinend aus sterischen Gründen — die Spaltung aus. Auf diese Anomalie soll im Rahmen einer anderen Untersuchung ausführlicher eingegangen werden.

Entsprechende Zersetzungsstudien wurden mit Triäthylamin und Tributylamin vorgenommen. Die Resultate sind aus Tab. 2 ersichtlich.

Tab. 2.

Triäthylamin 10^{-5} Mol	PO-Verbrauch 10^{-4} Mol	Benzoesäuren pro Amin	Tributylamin 10^{-5} Mol	PO-Verbrauch 10^{-4} Mol	Benzoesäuren pro Amin
100	22,5	4,5	100	13	2,6
125	35	5,6	143	44	6,1
200	74	7,9	200	53	5,3
500	91	3,6	500	78	3,1
in CCl_4 : 125	39	6,2	143	46	6,4

Man gewinnt den Eindruck, daß sowohl beim Triäthylamin wie auch beim Tributylamin die Zahl der verfügbaren Wasserstoffatome 6 beträgt. Das würde bedeuten, daß die 6 dem Stickstoff benachbarten Wasserstoffatome zur Hydrierung des Peroxyds verwendet werden könnten. Beim Dimethylanilin könnten die beiden Methylgruppen je 6 Wasserstoffatome liefern. Der Benzolkern selbst scheint bei unbesetzter 2,4,6-Stellung alle 5 Wasserstoffatome für die Hydrierung bereitzustellen, so daß insgesamt 11 Wasserstoffatome pro Dimethylanilinmolekel erfaßt wären. Was aus den Molekülrümpfen entsteht, ist uns noch unbekannt.

[4]) A. 532, 179 (1937); 551, 249 (1942).

N-Methyl-piperidin verhält sich wie ein aliphatisches tert. Amin und verbraucht ebenfalls ein Mehrfaches an Peroxyd. Triphenylamin dagegen reagiert in der Kälte mit Peroxyd nicht. Es ist vom Standpunkt einer theoretischen Deutung interessant, daß auch aromatische tert. Amine, wie Pyridin, Collidin, Chinolin; Isochinolin, α-Methylchinoxalin, sowie Schiffsche Basen[5]) kein Peroxyd zersetzen[6]). Es waren weiterhin wirkungslos: Xanthon und γ-Pyron; einen positiven Effekt zeigte dagegen das Triphenylphosphin in der Kälte.

Das Verhalten von primären und sekundären Aminen gegen Dibenzoylperoxyd

Über die Umsetzungsprodukte zwischen primären Aminen und Peroxyd ist bisher noch wenig bekannt. Wir haben uns speziell mit Anilin als Vertreter der primären Amine befaßt und haben gefunden, daß als Hauptprodukt Benzanilid entsteht, das sich aus der benzolischen Lösung abscheidet und damit der weiteren Einwirkung von Peroxyd entzieht. Durch dieses Verhalten wird auch der geringe und schwankende Peroxydverbrauch von durchschnittlich 2 Oxydationsäquivalenten pro Amin verständlich (Tab. 3). Es ist interessant und für die Deutung der

Tab. 3.

0,01 Mol Peroxyd wurden jeweils mit wechselnden Mengen an Anilin bzw. Monomethylanilin (Tab. 4) in 60 ccm Benzol bei Zimmertemperatur umgesetzt:

Anilin 10^{-4} Mol	PO-Verbrauch 10^{-4} Mol	Benzoesäure / Anilin
16	7	0,9
20	11	1,1
40	59	2,9
50	63	2,5
100	75	1,5
200	80	0,8

Reaktion wesentlich, daß als Nebenprodukt immer Azobenzol entsteht. Nach unserer Meinung wird das Peroxyd zunächst unter Bildung des Säureanilids gespalten (a) und die noch vorhandenen 2 Oxydationsäquivalente zur Umwandlung des Anilins — wahrscheinlich in Nitrosobenzol — verwandt (b), das sich mit noch anwesendem Anilin zu Azobenzol umsetzt.

[5]) Es wurden die Schiffschen Basen aus o- und p-Nitro-benzaldehyd mit Anilin und p-Toluidin verwendet.

[6]) In den aromatischen tertiären Aminen und Schiffschen Basen sind die einsamen Elektronen in einem höheren Energienievau gebunden. Man hat also im negativen Ausfall der Umsetzung zwischen einem tertiären Amin und Peroxyd ein zuverlässiges Diagnostikum für aromatische tertiäre Amine und Schiffsche Basen.

$$C_6H_5\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\text{-}O\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}C_6H_5 + H_2N\text{-}C_6H_5 \rightarrow C_6H_5\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}\overset{H}{N}\text{-}C_6H_5 + \left[C_6H_5\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}O\ OH\right] \quad (a)$$

$$2\left[C_6H_5\text{—}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{—}O\text{—}OH\right] + C_6H_5\text{—}NH_2 \rightarrow [C_6H_5NO] + 2\,C_6H_5CO_2H + H_2O \quad (b)$$

Sekundäre Amine werden durch Peroxyd, wie Gambarjan[7]) gefunden hat, in guter Ausbeute in O-acylierte Hydroxylamin-Derivate überführt. Monomethylanilin und Dibenzoylperoxyd geben z. B. Methylphenylhydroxylamin-benzoat und Benzoesäure:

$$C_6H_5\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}\text{—}H + PO\text{—}OP \rightarrow C_6H_5\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}\text{—}OP + HOP$$

Diese Umsetzungsprodukte sind allerdings nur bei Anwendung molarer Mengen an Amin und Peroxyd in der Kälte faßbar. In Gegenwart eines Überschusses von Peroxyd liegt der Verbrauch außerordentlich hoch, teilweise höher als theoretisch erlaubt. Diese Anomalien gehen aber sicher auf Mängel in der Peroxydbestimmung zurück, da die Reaktionslösung bei den sekundären Aminen durchweg tiefdunkel gefärbt sind und die Feststellung des Endpunktes der Jodtitration erschweren (siehe Tab. 4).

Tab. 4.

Monomethylanilin 10^{-4} Mol	PO-Verbrauch 10^{-4} Mol	Benzoesäure / Amin
50	1,7	6,8
100	55	11
150	76	10

Weitere Versuche mit prim. und sek. Aminen wurden in der Absicht unternommen, etwas über die präparative Verwendungsmöglichkeit des Dibenzoylperoxyds zu erfahren. So läßt sich Hydrazobenzol z. B. praktisch quantitativ in Azobenzol überführen.

Azobenzol selbst ist unter den Reaktionsbedingungen beständig gegen Peroxyd, wovon wir uns in einem besonderen Versuch überzeugt haben. Als leicht zugängliche aliphatische Hydrazoverbindung wurde α,α'-Hydrazo-isobuttersäuredinitril zum Azokörper umgesetzt. Die von Thiele angegebene Dehydrierungsmethode mit Brom ergibt aber bessere Ausbeuten. Auch mit benzoepersaurem Natrium läßt sich die Dehydrierung durchführen.

Phenylhydroxylamin gibt unter Erwärmung, wohl unter primärer Bildung von Nitrosobenzol Azoxybenzol. Nitrosobenzol und auch Nitrobenzol reagieren mit Peroxyd nicht.

In einem weiteren Versuch wurde festgestellt, daß sich der Dihydrocollidin-dicarbonsäureester ebenso wie mit nitrosen Gasen auch mit Dibenzoylperoxyd zum Collidin-dicarbonsäureester dehydrieren läßt.

[7]) B. **58**, 1775 (1925); B. **60**, 390 (1927).

Weniger erfolgreich war zunächst der Versuch, α-Pyridon aus N-Äthylpyridiniumhydroxyd mit Peroxyd über die Pseudobase herzustellen. Erst nach Anwendung von Natrium-perbenzoatlösung in wäßriger Lösung konnte N-Äthyl-α-pyridon über die Quecksilberverbindung isoliert werden.

Der negative Verlauf der Umsetzung in Peroxyd mit quartären Ammoniumsalzen, mit den Salzen tert. Amine und Aminoxyden ist theoretisch wichtig zur Deutung des ersten Reaktionsschrittes der Umsetzung von Peroxyd und tert. Amin.

Die Polymerisation von Styrol mit Peroxyd in Gegenwart von Dimethylanilin

Die Polymerisation wurde nach dem Blockverfahren ohne Verdünnungsmittel mit jeweils 40 g Styrol durchgeführt. Die Menge des eingesetzten Peroxyds betrug jeweils 0,02 Mol. Bei festgehaltener Menge von Styrol und Peroxyd wurde die Menge des Dimethylanilins als Aktivator variiert, und zwar in ganzzahligen Bruchteilen bzw. ganzzahligen Vielfachen der sog. Grenzconcentration, d. h. jener Menge an tert. Amin, die bei Zimmertemperatur gerade 0,02 Mol Peroxyd quantitativ umsetzt. Dieser Grenzwert beträgt für 0,02 Mol Peroxyd 0,0035 Mol Dimethylanilin. Wir erhielten hierbei die in Tab. 5 angegebenen Umsätze.

Tab. 5.

	Dimethylanilin 10^{-3}	Vielfaches der Grenzconc.	Polystyrol in g	$O_{ger.}$	$N_{ger.}$
I	0,875	0,25	15,1	5,0	Spuren
II	1,75	0,5	14,3	5,2	„
III	2,62	0,75	9,6	6,7	„
IV	3,5	1	8,5		„
V	5,25	1,5	7,2	6,8	„
VI	7	2	5,9		„
VII	8,75	2,5	5,95	4,8	0,7
VIII	12,2	3,5	7,2	4,3	
IX	14	4	7,3	3,3	0,4
X	15,7	4,5	8	5,6	
XI	19,2	5,5	9,2	5,3	0,7

Wir haben uns zunächst dafür interessiert, ob Bruchstücke des aktivierenden Systems in das Polymere eingebaut worden sind. Die Entscheidung hierüber läßt sich schon durch eine O- u. N-Bestimmung der gutgereinigten und von allen niedermolekularen basischen Anteilen befreiten Polymerisate erbringen. Die beiden letzten Spalten von Tab. 5 enthalten die gefundenen Werte. Der Sauerstoffgehalt ist erheblich, Stickstoff läßt sich nur bei den Versuchen mit hohen Aminconcentrationen exakt be-

stimmen. Zur Kontrolle der nach dem Differenzverfahren aus den C,H,N-werten in üblicher Weise erhaltenen Sauerstoffwerte wurden noch direkte Sauerstoffbestimmungen[8]) durchgeführt. Da die Polymerisation unter Ausschluß von Sauerstoff vorgenommen wurde, ist der Sauerstoffgehalt ein Ausdruck für eingebaute Peroxyd-Bruchstücke, während der Stickstoffgehalt Rückschlüsse auf hauptvalenzmäßig gebundenes Amin zulassen sollte. Für eine hauptvalenzmäßige Verknüpfung des Aktivatormoleküls spricht übrigens auch der Befund, daß Polystyrol, das mit Peroxyd und Chlordimethylanilin gewonnen wurde, Chlor enthält. Auf diesen Ergebnissen aufbauend, haben wir die Polymerisate nach unserem Verfahren verseift und konnten in der Tat erhebliche Mengen Benzoesäure in Substanz isolieren. In Tab. 6 ist die gefundene Benzoesäure, ausgedrückt in Sauerstoffproc., mit den direkt bestimmten Sauerstoffwerten verglichen:

Tab. 6.

Probe	Benzoesäure in %	O aus Benzoesäure ber.	O direkt bestimmt
I	7,7	2,03	5
VII	12,7	3,5	4,8
XI	11,6	3,06	3,3

Damit ist der Beweis dafür erbracht, daß Benzoxylgruppen esterartig mit dem Polymeren verknüpft sind. Über den wahrscheinlichen Aufbau dieses Polystyrols soll erst nach der Besprechung des Reaktionsmechanismus eingegangen werden. Eine nähere Untersuchung der Polymeren soll einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Hemmung der Polymerisation durch primäre und sekundäre Amine

Wenn man anstelle der tert. Amine primäre und sekundäre Amine anwendet, so bleibt die Polymerisation aus. Dieses Verhalten steht in Einklang mit den Ergebnissen von Foord[9]), der bei primären und sekundären Aminen eine starke Verzögerung der Polymerisation festgestellt hat. Auch tert. Amine, z. B. das von uns verwendete Dimethylanilin soll nach Foord Verzögerer-Eigenschaften besitzen. Damit steht vielleicht auch der starke Abfall des Gesamtumsatzes in Zusammenhang, wenn die Grenzconcentration überschritten wird. Der spätere Anstieg kann auf einen erhöhten Einbau von Amin-Bruchstücken zurückgeführt werden. Es scheint also so zu sein, daß tert. Amine je nach Conc. eine beschleunigende oder verzögernde Wirkung ausüben können.

[8]) Für die Vermittlung der direkten Sauerstoffanalysen haben wir Herrn Dr. Hopff B.A.S.F., Ludwigshafen/Rh. zu danken.

[9]) J. chem. Soc. 1940, 48.

In orientierenden Versuchen wurde das Verhältnis von Aktivator und Verzögerer variiert und jeweils der Umsatz bestimmt. Es ergibt sich, daß Anilin eine stärkere Verzögerung hervorruft als Monomethylanilin, wahrscheinlich als Ausdruck dafür, daß Anilin zwei aktive Wasserstoffatome besitzt gegenüber nur einem aktiven Wasserstoff im Monomethylanilin (vgl. Tab. 7).

Tab. 7. 0,02 Mol Peroxyd, 40 g Styrol bei 30° unter CO_2.

Dimethylanilin 10^{-3}	Umsatz g	Zusatz v. Monomethylanilin 10^{-3}	Umsatz g	Zusatz v. Anilin 10^{-3}	Umsatz g
7	5,9	7	1,2	7	—
10,5	6,5	3,5	2,7	3,5	—
12,2	7,2	1,75	5,2	1,75	1,4
13,1	7,2	0,87	6,2	0,87	4,4
a	b	c	d	e	f

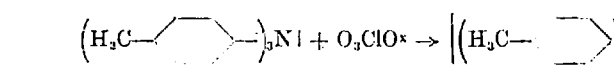
Der Sauerstoffverbrauch

Im nächsten Abschnitt wird ein Versuch beschrieben, der den Verdacht erweckte, daß die Reaktionslösung aus Peroxyd und tert. Amin autoxydabel sei. Diese Vermutung ließ sich leicht bestätigen. Wenn man zu Dimethylanilin in Chloroform oder Benzol Peroxyd zusetzt und unter Sauerstoff schüttelt, dann setzt eine lebhafte Sauerstoffaufnahme ein. Es wird auf 1 Mol Peroxyd ziemlich genau 1 Mol Sauerstoff aufgenommen. Wir sind dabei, die Produkte der Autoxydation zu isolieren und aufzuklären.

Der Reaktionsmechanismus

Wenn man auf p-Aminodimethylanilin in Chloroform Dibenzoylperoxyd einwirken läßt, so erhält man Wursters Rot, mit Tetramethyl-p-phenylendiamin entsteht Wursters Blau. Aus den gesättigten Aminen bildet sich also durch Abgabe eines Elektrons ein Merichinon[10]).

Weitz[11]) hat zeigen können, daß Derivate des Triphenylamins z. B. Tritolylamin mit Chlortetroxyd Tritolylaminium-perchlorat liefert, eine wohldefinierte Substanz, die durch eine intensive Blaufärbung ausgezeichnet ist.



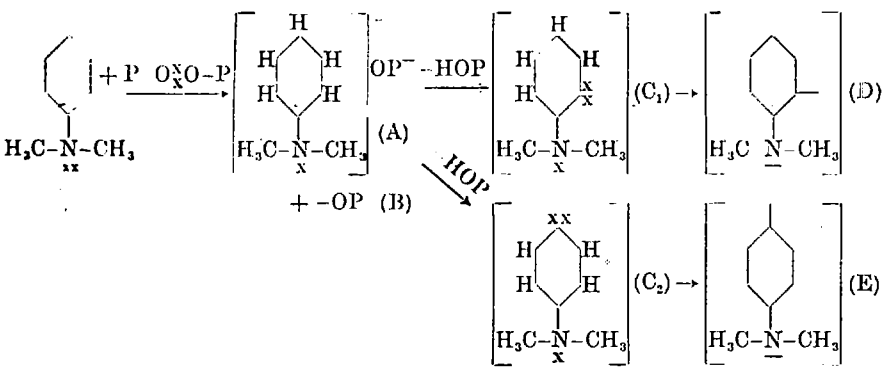
[10]) Diese Merichinone sind übrigens nicht in der Lage, eine Polymerisation auszulösen. Damit ist bewiesen, daß sicher kein Kohlenstoffradikal vorliegt. Merichinone sind somit entweder reine Aminium-Radikale oder aber es wird durch die Wegnahme eines Elektrons eine Störung des Gesamtelektronensystems erzeugt. Aminium-Radikale und Verbindungen mit gestörten Elektronensystemen können aber keine Polymerisation bewirken.

[11]) B. 59, 2307 (1926); 60, 546, 1203 (1927).

Wir wissen heute, daß auch bei unserem System der erste Schritt der Einwirkung von Peroxyd auf Dimethylanilin in der Bildung eines Aminium-benzoats besteht, das sich unter den üblichen Reaktionsbedingungen sofort weiter verändert. Durch einen einfachen Kunstgriff gelingt es aber, auch diese Stufe sichtbar zu machen und einige Zeit zu stabilisieren.

Bringt man in Chloroform Dimethylanilin und Dibenzoylperoxyd in Gegenwart von Chlorionen zusammen, so entwickelt sich bei Einhaltung bestimmter Concentrationsverhältnisse eine violette Farbe, die nach wenigen Minuten in gelbbraun umschlägt. Läßt man diese Lösung einige Zeit an der Luft ruhig stehen, so beobachtet man eine Dunkelfärbung, die von oben nach unten in der Lösung fortschreitet. Es handelt sich offenbar um tiefgefärbte Oxydationsprodukte, die nach kurzer Zeit die gesamte Lösung zu einem undurchsichtigen Braunrot verfärbt haben.

Damit ist es so gut wie bewiesen daß die Aminium-Salze eine Umwandlung zu einer höchst empfindlichen Stufe durchmachen, die erstens autoxydabel ist, zweitens die Fähigkeit haben muß, Polymerisationen auszulösen unter Einbau von Benzoxyl und Amin, da Aminium-Salze selbst die Polymerisation nicht anzuregen vermögen[12]), drittens die Bildung des Dimerisationsproduktes zu deuten gestattet. Diese Forderungen werden am besten erfüllt, wenn man annimmt, daß das Aminium-Radikal-Benzoat unter Abspaltung von Benzoesäure eine Umlagerung zu einem Kohlenstoffradikal durchmacht. Wir formulieren diese Umsetzung folgendermaßen:

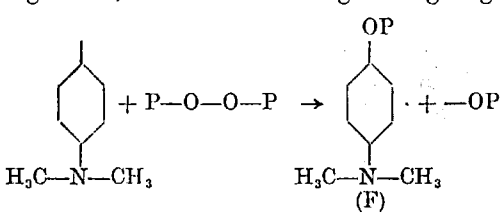


[12]) Bartlett und Nozaki (Am. Soc. 69 (1947) 2299) haben die auffällige Beschleunigung des Peroxyd-Zerfalls durch tert. Amine bearbeitet und quantitativ verfolgt, und ebenfalls die Bildung von Aminiumsalzen in Erwägung gezogen. Sie haben diese Anschauung jedoch verlassen, da es ihnen nicht gelungen ist, mit Tritolylaminium-perchlorat Styrol zu polymerisieren. Das Unvermögen des Tritolylaminium-perchlorats, Polymerisation auszulösen, ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die relativ große Beständigkeit dieser Verbindung zurückzuführen und auf ihre geringe Tendenz, unter Abspaltung von Perchlorsäure in Kohlenstoffradikale überzugehen.

Durch Aufnahme eines Elektrons geht Dibenzoylperoxyd in das Benzoat-ion (energieliefernder Reaktionsschritt) und Benzoxyradikal (B) über. Das neutrale Amin selbst wird durch Abgabe dieses Elektrons zum Aminium-Radikal-Kation (A). Dieses zerfällt unter Abgabe eines Protons in Benzoesäure und in die nicht existenzfähigen Zwischenstufen (C_1, C_2), die sich unter Abwanderung eines Elektrons an den elektroaffineren Stickstoff in die Kohlenstoffradikale D bzw. E umwandeln. B, D und E wirken als Polymerisationskeime. D und E sind als Kohlenstoffradikale auch für die Autoxydation verantwortlich zu machen. Die Deutung des Dimerisationsproduktes bedarf einer zusätzlichen Annahme, da die Radikale D aus allgemeinen Erwägungen heraus[13]) sich in Lösung nicht dimerisieren können. Wir sind der Meinung, daß sich zwischen Peroxyd und 2 Molekeln Dimethylanilin zunächst eine Molekülverbindung bildet und sich die Reaktion innerhalb dieses Molekülverbandes abspielt. Als wesentliche Stütze für diese Annahme kann die Beobachtung gelten, daß nur bei einem Überschuß von Dimethylanilin (vierfach) die Ausbeute an Dimerem optimal ist. Bei einem molaren Verhältnis der Reaktionspartner z. B. läßt sich das Dimere nicht isolieren.

Es ist eigenartig, daß nicht das p,p'-verknüpfte Dimerisationsprodukt, das Tetramethylbenzidin, nachgewiesen werden kann. Daß aber auch das Proton in der p-Stellung zum Stickstoff abgespalten wird (E), geht eindeutig daraus hervor, daß als Nebenprodukt p-Dimethylaminophenyl-benzoat (F) entsteht[14]).

Die Bildung dieses Stoffes ist insoweit bedeutungsvoll, als sie als Beweis für den Ablauf einer Übertragungsreaktion über das Peroxyd dienen kann, die von uns für Abbruch und erneuten Start von Reaktionsketten in Anspruch genommen wird. Die Bildung des Benzoats F stellen wir uns nach folgendem, wahrscheinlich allgemein gültigen Prinzip vor:



Das Benzoxylradikal –OP dient entweder als Polymerisationskeim oder aber erzeugt erneut Aminiumsalze.

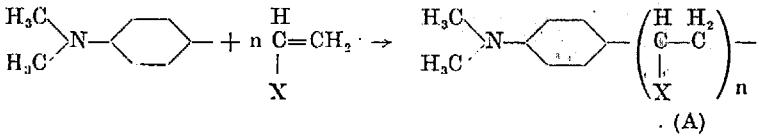
Über die Struktur der durch Peroxyd und tert. Amin gebildeten Polymeren

Wie auf S. 75 ausgeführt worden ist, werden stickstoffhaltige Bruchstücke der tert. Amine in das Polymere eingebaut. Es ist reizvoll, sich über den Mechanismus des Einbaus der tert. Amine Gedanken zu machen und naheliegende Konsequenzen hinsichtlich der Gesamtstruktur des Makromoleküls zu ziehen.

[13]) Vgl. Huisgen, A. 562, 137 (1948).

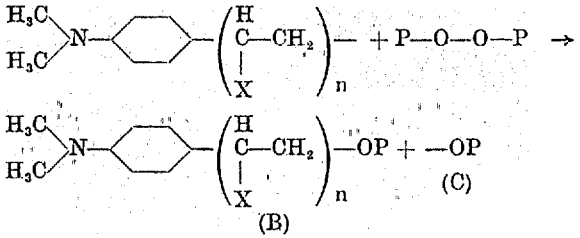
[14]) Diese Substanz war bisher noch nicht beschrieben. Wir haben sie durch Benzoylierung von p-Dimethylaminophenol gewonnen. Die Substanz F erwies sich im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit der synthetisierten Substanz identisch.

Es ist auf Grund allgemeiner Vorstellungen über den Primärakt der Polymerisation anzunehmen, daß das Startmolekül endständig gebunden ist (A). Wir halten uns von diesem Standpunkt aus berechtigt, für die erste Reaktionsstufe folgenden Ablauf vorzuschlagen:



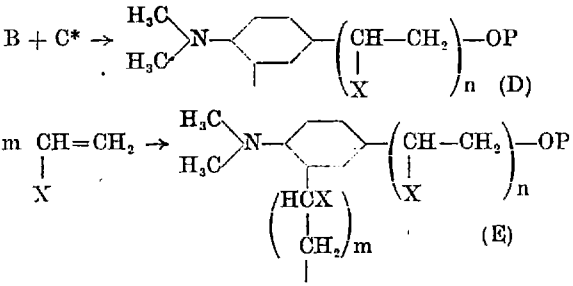
(A)

Die wachsende Kette sättigt sich nach dem von uns vorgeschlagenen Übertragungsmechanismus durch Spaltung von intaktem Peroxyd ab (B). Es ist damit aber die erneute Bildung eines Benzoxyl-radikals C verbunden, das entweder als neuer Keim der Polymerisation wirkt oder aber mit tert. Amin unter Bildung eines Aminiumsalzes reagiert.



(B)

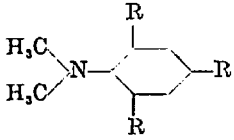
Das Makromolekül B ist aber selbst noch ein tert. Amin, das mit Peroxyd oder Benzoxyl-Radikalen wiederum über primäre Aminiumsalzbildung in ein Kohlenstoffradikal mit definierter Radikalstelle in ortho-Stellung übergehen und D bilden kann. D kann seinerseits wiederum die Polymerisation auslösen.



(D)

(E)

Damit liegt aber auf der Hand, daß zwangsläufig die eingebauten Bruchstücke des tert. Amins Ausgangspunkte von Verzweigungen sein können. Es steht der Annahme nichts im Wege, daß auch die zweite ortho-Stellung in E zur Verknüpfungsstelle einer dritten hochmolekularen Kette werden kann.



R = Polyvinylkette.

*) oder P—O—O—P.

Ob diese Verzweigungsreaktionen aber in erheblichem Umfange eintreten, müssen erst weitere Versuche ergeben. Es ist daran zu denken, daß die Reaktionsbereitschaft des tert. Amins nach dem Einbau in die Kette aus sterischen Gründen wesentlich vermindert ist.

Diese Untersuchung hat zu dem Ergebnis geführt, daß die von Kern geäußerte Anschauung, wonach die Polymerisationsbeschleunigung durch Peroxyde und tert. Amine als eine Redoxkatalyse aufgefaßt wird, durchaus zu Recht besteht. Es ist allerdings die Einschränkung zu machen, daß der eingangs erwähnte Aldehyd und das Wasserstoffsuperoxyd, die für den Ablauf der Reaktionen verantwortlich gemacht werden, nur durch sekundäre Reaktion gebildet sein können und nichts mit dem Hauptgeschehen der Reaktion zu tun haben. Im Gegensatz zu primären und sekundären Aminen wirken tertiäre Amine wie das zweiwertige Eisen als Elektronenspender und gehen damit in Aminiumradikal-Salze über, welche nach weiteren Veränderungen zusammen mit dem Peracyl-Radikal für alle weiteren Reaktionen verantwortlich gemacht werden können. Primäre und sekundäre Amine brechen in der Regel Reaktionsketten ab und wirken dadurch als Inhibitoren.

Den Farbwerken Höchst, vor allem Herrn Dr. G. Ehrhart, danken wir ergebenst für die gewährten Unterstützungen.

Beschreibung der Versuche

Die Gewinnung von o,o'-Dimethylaminodiphenyl

Läßt man eine Lösung von 12,1 g Dibenzoylperoxyd in 80 ccm Benzol zu einer Lösung von 24,2 g Dimethylanilin in 20 ccm Benzol zulaufen, so erwärmt sich die Lösung unter Verfärbung auf 45°.

Nach mehrstündigem Stehen schüttelt man mit 2n-Sodalösung gründlich aus. Aus der wäßrigen Lösung lassen sich in üblicher Weise 11,4 g Benzoesäure (0,093 Mol) isolieren. Zur Isolierung des basischen Anteils wird die benzolische Lösung mehrere Male mit je 40 ccm halbconc. Salzsäure ausgeschüttelt, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Aus dem Destillationsrückstand können bei 105°/20 mm 17,1 g Dimethylanilin zurückgewonnen werden. Aus dem zähen Rückstand (6,6 g) läßt sich bei 180°/1 mm eine Fraktion gewinnen, die nach einigem Stehen kristallin wird. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther oder Alkohol-Petroläther erhält man Kristalle, die bei 68° schmelzen.

$C_{16}H_{20}N_2$ (240)	Ber. C 80,00	H 8,30	N 11,65	Mol 240
	Gef. » 79,92	» 8,41	» 11,63	» 240

Das von Keller synthetisierte o,o'-Dimethylaminodiphenyl schmilzt bei 73° (Dissertation München 1911, S. 21).

Die Substanz gibt in salzsaurer Lösung mit Ferrichlorid eine dunkelgrüne Farbreaktion, mit Chloranil tritt Grünfärbung ein, die langsam unter Abscheidung eines amorphen Niederschlages in Braun übergeht.

Durch Variation des Verhältnisses Peroxyd zu Dimethylanilin sollten die optimalen Bedingungen zur Darstellung des Dimerisationsproduktes ermittelt werden. Bei festgehaltener Menge von Peroxyd (1/20 Mol) wurde die Menge von Dimethylanilin a verändert. Es wurden jeweils b g Dimethylanilin zurückgewonnen, c g höher siedender Anteil blieben zurück und daraus konnten d g des Diphenylderivates gewonnen werden. Die Reaktion wurde jeweils in 70—100 ccm Benzol durchgeführt.

a	b	c	d
0,05	0,032	1,5	—
0,1	0,067	3,8	1,2
0,15	0,099	4,43	1,1—1,4
0,2	0,136	6—6,6	2—2,3

Grenzwertbestimmung (zu den Tab. 1—4):

Es wurden jeweils 2,42 g = 0,01 Mol Dibenzoylperoxyd mit einer derartigen Menge an Amin in Benzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff zusammengebracht, daß die Gesamtlösung 60 ccm betrug. Bei allen Bestimmungen wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet.

Beispiel: 1. Versuch der Tab. 1. 2,42 g Peroxyd werden in 50 ccm Benzol gelöst und mit 0,03 g Dimethylanilin versetzt, d. h. es wird aus einer Lösung von 3 g Dimethylanilin in 100 ccm Benzol bzw. Tetrachlorkohlenstoff 1 ccm abpipettiert und auf 60 ccm aufgefüllt. Nach dem Stehen über Nacht wird die Menge an noch vorhandenem Peroxyd nach Gelissen und Hermanns mit Natriumjodid in Aceton bestimmt.

Bei Ansätzen mit größeren Mengen Amin ist die Eigenfarbe mitunter so stark, daß ein klarer Umschlag bei der Titration nicht zu erkennen ist. Man gibt deshalb zu Anfang der Titration ungefähr 50 ccm Wasser und Stärkelösung zu. Durch kräftiges Schütteln, am besten in einem Schliff-Erlenmeyer, verlagert man die Titration in die wäßrige Phase. Man erhält dann einen eindeutigen Umschlag.

Umsetzung von N-Methylpiperidin mit Peroxyd

0,02 Mol Peroxyd läßt man in 50 ccm Benzol mit 1,38 g = 0,02 Mol N-Methylpiperidin reagieren. Es tritt zunächst Gelbfärbung ein, die unter starker Erwärmung (42°) in Rot übergeht. Die Aufarbeitung erfolgt nach der oben angegebenen Vorschrift. Aus 1,8 g des Säurerückstandes lassen sich 1,3 g N-Methylpiperidin (Sp. 87—90°) wiedergewinnen (durch Pikrat Schmp. 154° identifiziert). Ein Reaktionsprodukt konnte nicht isoliert werden.

Reaktion mit Triphenylphosphin. 0,01 Mol Peroxyd wurden mit 2,6 g Triphenylphosphin in 60 ccm Benzol umgesetzt. Es tritt wohl ein Verbrauch von 30% Peroxyd ein, aber außer dem Ausgangsmaterial konnten keine definierten Umsetzungsprodukte gewonnen werden.

Azobenzol aus Anilin + Peroxyd

Man läßt 0,02 Mol Peroxyd in 50 ccm Benzol auf 0,02 Mol Anilin einwirken. Nach eintägigem Stehen scheidet sich ein krist. Produkt ab, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol mit Benzanilid keine Depression gibt (Schmp. 163°). Aus der benzolischen Mutterlauge wird die Benzoesäure entfernt, das Benzol abgedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Durch Adsorption an Aluminiumoxyd erhält man Azobenzol, das bei 68° schmilzt.

Dehydrierung von Hydrazobenzol zu Azobenzol durch Peroxyd. 1,84 g Hydrazobenzol mit 0,01 Mol Peroxyd umgesetzt. Es tritt unter Erwärmung Rotfärbung ein. Es werden 2,3 g Benzoesäure und 1,67 g Azobenzol gefunden.

Die Dehydrierung von α,α'-Hydrazo-isobuttersäure-dinitril:

a) mit Dibenzoylperoxyd. 0,02 Mol Peroxyd reagieren mit 0,02 Mol Hydrazo-isobuttersäurenitril in Benzol unter Erwärmung und Gelbfärbung. Nach 2 Std. findet man 4,4 g Benzoesäure. Aus der Benzollösung erhält man 2,3 g eines Rohproduktes, aus welchem sich aus Alkohol und Anspritzen mit Wasser 0,7 g des bei 107° schmelzenden Azo-isobuttersäure-dinitrils isolieren lassen.

b) Mit Benzoepersäure. Die wäßrige Lösung von 0,024 Mol Natriumperbenzoat wurde mit 0,024 Mol = 3,9 g Hydrazokörper in der Kälte versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Lösungsmittel i. V. abgedampft. Aus dem Rückstand (3,7 g) lassen sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol—Wasser 0,8 g Azo-isobuttersäure-dinitril vom Schmp. 107° isolieren.

Azoxybenzol aus Phenylhydroxylamin. Je 0,01 Mol Peroxyd und Phenylhydroxylamin reagieren in Benzol unter Rotfärbung. Bereits nach 2 Stdn. lassen sich 2,2 g Benzoesäure abtrennen.

Zur präparativen Aufarbeitung wurden die fünffachen Mengen in 80 ccm Benzol zusammengegeben. Die Lösung erwärmt sich auf 40°. Nach Entfernung der Benzoesäure wird das Benzol abgedampft und der Rückstand in Petroläther an einer Aluminiumoxyd-Säule adsorbiert. Aus dem Eluat läßt sich Azoxybenzol vom Schmp. 36° isolieren.

Dehydrierung von Dihydrocollidin-dicarbonsäureester durch Peroxyd

In einem Vorversuch wurde festgestellt, daß bei Anwendung von äquimolekularen Mengen von Peroxyd und Dihydroester das Peroxyd nach 2 Stdn. praktisch verbraucht ist.

In einem präparativen Ansatz wurden je 0,02 Mol der beiden Komponenten umgesetzt. Nach Zerstörung eventuell noch vorhandenen Peroxyds und anschließender Entfernung von Benzoesäure wird das Benzol abgedampft. Aus dem Rückstand destillieren 1,3 g Collidin-dicarbonsäureester bei 185—190°,15—17 mm. In einem gleichartigen Ansatz wurde der Rückstand, ohne ihn zu destillieren, zum Collidin-monocarbonsäureester mit alkoholischer Lauge verseift. Nach der Umkristallisierung aus Alkohol erhält man 1 g reinen Monoester vom Schmp. 157°.

N-Äthyl-α-pyridon aus N-äthyl-pyridiniumbromid mit Natriumperbenzoat

In üblicher Weise wurde eine Natriumperbenzoatlösung bereitet, die 1,92 g = 0,012 Mol Perverbindung enthielt. Hierzu wurde die äquivalente Menge = 2,3 g Äthylpyridiniumbromid zugegeben. Am nächsten Tage waren noch 25% der Perbenzoatlösung vorhanden. Deshalb wurde die inzwischen rot gewordene Lösung noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde i. V. eingedampft und die Benzoesäure bestimmt (0,8 g). Ein ätherunlöslicher öliger Rückstand destilliert bei 240—260° (0,5 g). Mit Sublimat erhält man ein Quecksilberdoppelsalz, dessen Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 109° liegt (Lit. 111°).

Umsetzung von Dimethylanilinchlorhydrat (a) und Dimethylanilinoxyd (b) mit Peroxyd

a) In eine Lösung von 0,01 Mol Dimethylanilin in 30 ccm Chloroform wird trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Hierzu gibt man die äquivalente Menge Peroxyd in 30 ccm Chloroform. Nach 1tägigem Stehen sind noch 96,7% Peroxyd vorhanden.

b) Je 0,02 Mol Dibenzoylperoxyd und Aminoxyd wurden in 60 ccm Chloroform gelöst. Nach 24 Stdn. sind noch 95,4% Peroxyd vorhanden.

Die Polymerisation von Styrol mit Peroxyd und tert. Amin

0,02 Mol Peroxyd werden unter Kohlensäure in 35 g frisch destilliertem Styrol gelöst. Hierzu läßt man langsam die in 5 g Styrol gelöste Menge an tert. Amin zulaufen. Nach längerem Stehen bei 30° wird die Benzoesäure durch Soda und alle basischen Anteile mit 2n-Salzsäure entfernt. Hierauf wird erschöpfend mit

Wasserdampf destilliert und das Polymere gut getrocknet, unter Erwärmen in 25 ccm Benzol aufgenommen und mit Methanol ausgefällt. Das so von allen niedermolekularen basischen Begleitsubstanzen befreite Polystyrol wurde nochmals in Benzol gelöst und dieses mit Wasserdampf restlos abgetrieben. Nach dem Trocknen bei 50—70° wird das Polystyrol gepulvert und im Vakuumexsikkator, der in einen Trockenschrank gestellt wurde, bei 50° bis zur Konstanz getrocknet. Die Verseifung wird nach der früher gegebenen Vorschrift durchgeführt[15]). Auf diesem Wege erhält man die in Tab. 6 angegebenen Verseifungswerte.

Der Nachweis der Aminiumsalze

Während die Merichinon-Bildung bei Aminodimethylanilin oder Tetramethyl-p-phenylendiamin in Chloroform spontan und bei jeder beliebigen Konzentration der Reaktionspartner eintritt, muß man zur Sichtbarmachung der Aminiumsalzbildung bei Dimethylanilin z. B. besondere Konzentrationsverhältnisse einhalten. Es ist notwendig, daß zur Stabilisierung der labilen Stufe Chlorionen anwesend sind. Folgende Mengenverhältnisse haben sich als geeignet erwiesen.

Man löst 1,2 g Dibenzoylperoxyd in 10 ccm einer n/10 salzsäurehaltigen Chloroformlösung (I). 1,2 g Dimethylanilin werden in 10 ccm Chloroform aufgenommen (II).

Wenn man 2—3 ccm der Lösung I mit 1 ccm der Lösung II vermischt, so tritt eine kräftige, nur etwa 1—2 Min. beständige Violettfärbung ein. Diese Färbung verblaßt bald und die Lösung sieht dann schmutzig gelb aus. Beim Stehen verfärbt sich die Lösung von oben herab.

Auch p-Chlordimethylanilin gibt in analogen Mengenverhältnissen wie das nicht substituierte Dimethylanilin eine Violettfärbung.

Mit Trichlordimethylanilin konnte keine Färbung beobachtet werden.

Über die Umlagerung des Antipyrinaldehyds mit Alkali

Von *K. Bodendorf* und *A. Popelak*

(Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe)

(Eingelaufen am 30. September 1949)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung des einen von uns (B)[1]) wurde der Antipyrinaldehyd neu beschrieben. Dabei wurde auch darauf hingewiesen, daß unter der Bezeichnung „Antipyrinaldehyd" bereits von Losco und Passerini[2]) eine Substanz beschrieben worden ist, die aber zweifellos nicht den wahren Antipyrinaldehyd, sondern ein Umwandlungsprodukt gleicher analytischer Zusammensetzung darstellt. Es war auch bereits mitgeteilt worden, daß diese Substanz beim Erwärmen unseres Antipyrinaldehyds mit Natronlauge entsteht. Inzwischen haben wir gefunden, daß man sie in besserer Ausbeute erhält, wenn man

[15]) A. 559, 75 (1948).
[1]) A. 563, 1 (1949).
[2]) Gazz. 69, 664 (1939); 70, 410 (1940).

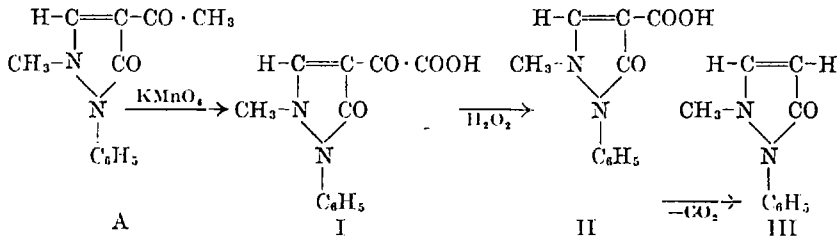
Antipyrinaldehyd mit viel $^n/_4$-NaOH bei Zimmertemperatur 1—2 Tage stehen läßt. Dabei scheidet sich eine kristalline gelbe Substanz ab, die sich durch Behandeln mit heißem Wasser in zwei Bestandteile zerlegen läßt. Die in heißem Wasser lösliche Substanz (etwa 80%) schmilzt bei 216—217° und stellt den sogenannten Antipyrinaldehyd der italienischen Autoren dar (A). Die zweite Substanz, die in Wasser unlöslich ist (etwa 20%), bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln mit dem Schmp. 258° (B).

Die Substanz A hat keine reduzierenden Eigenschaften und kann daher keine Aldehyd-Natur besitzen. Da aber im Molekül zweifellos eine Carbonyl-Gruppe vorhanden ist, die als Oxim, Semicarbazon und Phenylhydrazon nachzuweisen ist, kann es sich nur um ein Keton handeln. Die Substanz A gibt mit Brom in $CHCl_3$-Lösung ein Monobromderivat, das bei längerem Erhitzen mit Fehlingscher Lösung diese stark reduziert. Demnach dürfte es sich um ein α-Bromketon handeln, das bei der Einwirkung der Fehlingschen Lösung zu einem α-Oxyketon verseift wird.

Wir haben nun versucht, die Konstitution der Verbindung A durch oxydativen Abbau zu ermitteln. Dabei zeigte es sich, daß sie bei der alkalischen Oxydation mit Kaliumpermanganat 3 Sauerstoff-Atome verbraucht, wobei mit etwa 80proc. Ausbeute eine Säure vom Schmp. 208—210° (Zers.) (I) erhalten wurde, die wir zuerst für Antipyrinsäure (Schmp. 211°) hielten. Die neue Säure unterscheidet sich jedoch in Kristallform und Löslichkeit etwas von Antipyrinsäure und gibt mit dieser eine Schmelzpunktsdepression. Die Analyse ergab dann die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_4N_2$. Demnach muß es sich um eine Ketosäure handeln. Wir konnten mit Phenylhydrazin auch leicht das Phenylhydrazon erhalten. Mit Hydroxylamin entstand ein gut kristallisierendes Derivat, das jedoch ein Molekül Wasser mehr enthält, als dem Oxim entspricht. Das Ergebnis der Bromierung hatte bereits auf die Anwesenheit einer Methyl- oder Methylen-Gruppe in Nachbarschaft der Carbonyl-Gruppe hingewiesen, so daß wir die neue Säure als α-Ketosäure ansprechen. Wir versuchten nun, diese vermutliche α-Ketosäure mit H_2O_2 weiter abzubauen und erhielten dabei auch glatt in nahezu quantitativer Ausbeute eine Säure $C_{11}H_{10}N_2O_3$ (Schmp. 220—221°) (II), die wir für eine Phenyl-methyl-pyrazolon-carbonsäure halten. Die Säure läßt sich nämlich durch kurzes Erhitzen über den Schmp. decarboxylieren und gibt dabei eine Substanz vom Schmp. 117—118° (III), die sich als 1-Phenyl-2-methyl-pyrazolon-(5) erwies. Für Vergleichszwecke stellten wir diese Verbindung aus 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-3-carbonsäure[3]) durch Methylierung und Decarboxylierung dar. Dabei ist jedoch noch die Stellung der Carboxylgruppe in der Säure vom Schmp. 220—221°

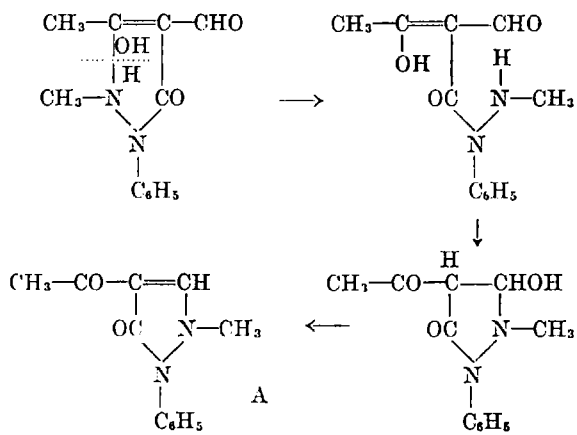
[3]) Für freundliche Überlassung dieses Materials sind wir dem Hauptlaboratorium der Farbwerke Höchst zu besonderem Dank verpflichtet.

fraglich. Es kann sich um eine Carbonsäure des 1-Phenyl-2-methyl-pyrazolons-(5) mit der Stellung der Carboxyl-Gruppe in 3 oder 4 handeln. Die 3-Carbonsäure hat jedoch den Schmp. 198° (Zers.)[4]) und gibt mit unserer Säure Schmelzpunktsdepression. Bei der Säure II muß es sich demnach um die 4-Carbonsäure handeln. Nach den vorliegenden Ergebnissen stellt die Substanz A 1-Phenyl-2-methyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) dar. Der beschriebene Abbau ist wie folgt zu formulieren:



Um die eben dargelegten Ergebnisse zu erhärten, haben wir 4-Acetyl-antipyrin dem gleichen Abbau unterworfen. Wir erhielten dabei in vollkommen analoger Weise durch Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Verbrauch von 3 Sauerstoffatomen Antipyrylglyoxylsäure, die wir durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in Antipyrinsäure überführen konnten.

Die Umwandlung des Antipyrinaldehyds in die Substanz A läßt sich leicht verstehen, wenn man eine intermediäre Öffnung des Pyrazolonringes in 2,3-Stellung annimmt, wie sie auch Bockmühl[5]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Antipyrin beschreibt. Die Umlagerung vollzieht sich dann auf folgendem Wege:



[4]) Frdl. 3, 934.
[5]) Medizin und Chemie **III**, Bayer 1936, 294.

Damit ist der von den italienischen Autoren beschriebene vermeintliche „Antipyrinaldehyd" als 1-Phenyl-2-methyl-4-acetyl-pyrazolon-(5) zu berichtigen.

Die bei der Umlagerung des Antipyrinaldehyds als Nebenprodukt entstehende Substanz B vom Schmp. 258° hat die Formel: $C_{24}H_{22}O_3N_4$ und stellt ein Kondensationsprodukt von einem Mol Antipyrinaldehyd mit einem Mol 1-Phenyl-2-methyl-3-acetyl-pyrazolon-(5) dar. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat werden nämlich 4 Sauerstoffatome verbraucht und man erhält mit etwa 80proc. Ausbeute ein Gemisch gleicher Teile Antipyrinsäure und der beschriebenen Ketocarbonsäure (I). Das Gemisch läßt sich durch fraktionierte Fällung der Alkalisalze leicht in die beiden Komponenten zerlegen.

Beschreibung der Versuche

Umlagerung von Antipyrinaldehyd mit Alkali. In 1 l etwa $^n/_4$-NaOH gibt man eine Lösung von 10 g Antipyrinaldehyd[6]) in wenig heißem Wasser. Nach 2tägigem Stehen bei Zimmertemperatur werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und die Mutterlauge erneut mit 10 g Antipyrinaldehyd, in Wasser gelöst, versetzt. Nach 2 Tagen wird wieder abgesaugt und die Mutterlauge erneut mit Antipyrinaldehyd versetzt. Man erhält dabei insgesamt 25 g Kristallisat, das mit Wasser ausgekocht wird. Aus dem Filtrat kristallisiert nach dem Erkalten die Substanz A noch schwach gelb gefärbt und wird durch Umkristallisieren gereinigt. Die in Wasser unlösliche Substanz (B) wurde mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert.

Bromierung der Substanz A. 2,16 g, in $CHCl_3$ gelöst, wurden mit 1,6 g Brom in $CHCl_3$ versetzt. Die nach einigen Minuten entfärbte Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und gab einen Rückstand, der aus Alkohol in farblosen dicken Nadeln vom Schmp. 183° kristallisierte.

$C_{12}H_{11}BrN_2O_2$ Ber. Br. 27,12 Gef. Br. 26,9 ·

Oxydation der Substanz A. In eine etwa 40° warme Lösung von 5 g Substanz und 0,5 g KOH in 200 ccm Wasser wurde unter Rühren langsam eine gesättigte Lösung von 7,5 g Kaliumpermanganat eingetragen. Nach vollständiger Entfärbung wurde filtriert, der Braunstein mit warmem Wasser nachgewaschen und das gelb gefärbte Filtrat auf 100 ccm eingeengt. Die so erhaltene Lösung wurde mit Kohle entfärbt, gekühlt und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei nach kurzer Zeit die Säure I ausfiel. Ausbeute 4,3 g. Die Säure kristallisiert aus Wasser in sechseckigen Platten vom Schmp. 208—210° (Zers.). Eisen-III-chlorid gibt Rotfärbung, salpetrige Säure keine Grünfärbung.

$C_{12}H_{10}O_4N_2$ (246,21) Ber. C 58,53 H 4,1 O 26,0 N 11,38
Gef. » 58,47 » 4,27 » 26,22 » 11,25

Phenylhydrazon der α-Ketosäure (I). 1 g Säure wurde in 20 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst und die Lösung mit 0,5 g in etwas Alkohol gelöstem Phenyl-

[6]) Es ist inzwischen gelungen, durch Reinigung über die Bisulfitverbindung und mehrfaches Umkristallisieren die Substanz in farblosen Kristallen von unverändertem Schmp. zu gewinnen. Der Antipyrinaldehyd enthält von seiner Darstellung her offenbar ganz geringfügige Mengen einer gelb gefärbten Verunreinigung, die so hartnäckig anhaftet, daß sie bisher auch bei vielfachem Umkristallisieren nicht entfernt werden konnte.

hydrazin versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Phenylhydrazon in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. 195° (Zers.) zeigten.

$C_{18}H_{16}N_4O_3$ (336,34) Ber. C 64,28 H 4,79 N 16,66 O 14,28
Gef. » 63,93 » 4,81 » 16,36 » 14,33

Oxim. In 20 ccm Wasser wurde 1 g der Säure mit 0,25 g Kaliumhydroxyd gelöst und dazu 0,3 g Hydroxylamin-hydrochlorid zugesetzt. Nach halbstündigem Erwärmen am Wasserbad kristallisierte das Oxim aus. Die aus Wasser umkristallisierte Substanz schmilzt bei 126°, verliert dabei CO_2 und schmilzt erneut bei 184°.

$C_{12}H_{11}N_3O_4 \cdot H_2O$ (279,2) Ber. C 51,65 H 4,72 N 15,0 O 28,6
Gef. » 51,40 » 4,75 » 14,69 » 28,42

Oxydation der α-Ketosäure (I). 2 g Säure wurden in 50 ccm heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von 2,5 g 30proc. Wasserstoffsuperoxyd so lange am Wasserbad erwärmt, bis keine CO_2-Entwicklung mehr stattfand. Danach wurde 0,4 g Kaliumhydroxyd zugesetzt und die nun alkalische Lösung auf 20 ccm eingeengt. Die mit Kohle entfärbte Lösung wurde mit HCl schwach angesäuert, wobei sofort die Säure II kristallin ausfiel. Ausbeute 1,5 g. Die Säure kristallisiert aus Wasser in Nadelbüscheln vom Schmp. 220—221° (Zers.). Sie gibt mit Eisen-III-chlorid Rotfärbung, mit salpetriger Säure keine Grünfärbung.

$C_{11}H_{10}N_2O_3$ (218,2) Ber. C 60,56 H 4,62 N 12,84 O 22,0
Gef. » 60,53 » 4,78 » 12,76 » 21,89

Decarboxylierung der Säure II. 1 g der Substanz wurde im Ölbad eine Zeitlang auf 225° erhitzt, wobei lebhafte CO_2-Entwicklung erfolgte. Nach beendeter Gasentwicklung wurde der abgekühlte Rückstand mit Wasser ausgekocht, die wäßrige Lösung mit Kohle entfärbt, alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der aus dem Chloroformauszug isolierte Rückstand wurde aus Benzol (oder Essigester) umkristallisiert. Schmp. 117—118°. Die Substanz gab mit 1-Phenyl-2-methyl-pyrazolon-(5) keine Depression. Mit salpetriger Säure entsteht Grünfärbung.

$C_{10}H_{10}N_2O$ (174,18) Ber. C 68,89 H 5,78 N 16,1 O 9,2
Gef. » 68,6 » 5,73 » 16,12 » 9,52

1-Phenyl-2-methyl-pyrazolon-(5)-3-carbonsäure[7]. 3 g 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-3-carbonsäure mit 3,6 g NaOH in 50 ccm Wasser gelöst wurden mit 7,6 g Dimethylsulfat eine Stunde lang kräftig geschüttelt. Die anfangs alkalische Lösung reagierte nun schwach sauer. Nach Neutralisation wurden verunreinigende Nebenprodukte mit Chloroform ausgeschüttelt und die wäßrige Lösung mit verd. HCl angesäuert, wobei die Säure ausfiel. Ausbeute 2,6 g. Aus verd. Alkohol umkristallisiert, besaß die Substanz den Schmp. 198° (Zers.) und gab mit unserer Säure (II) Depression.

1-Phenyl-2-methyl-pyrazolon-(5) wurde aus 1-Phenyl-2-methyl-pyrazolon-(5)-3-carbonsäure durch Decarboxylierung bei 200° erhalten[8]). Aus Benzol Schmp. 117°.

Substanz B. Der bei der Herstellung der Substanz A in Wasser unlöslich verbliebene Anteil wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zeigte den Schmp. 258°. In wasserfreiem Alkohol ist sie schwer löslich, da sie mit einem Mol Wasser kristallisiert.

$C_{24}H_{22}N_4O_3 \cdot H_2O$ (414,42) Ber. C 66,65 H 5,59 N 12,96 H_2O 4,15
Gef. » 66,59 » 5,55 » 12,89 H_2O 4,45

[7]) Frdl. 3, 934.
[8]) Frdl. 3, 934.

Oxydation der Substanz B. 5 g der gepulverten Substanz wurden in 300 ccm Wasser erwärmt, so daß der größte Teil in Lösung ging. In die auf 40° abgekühlte Lösung wurde nach Zugabe von 0,5 g Kaliumhydroxyd eine gesättigte Lösung von 5,2 g Kaliumpermanganat langsam unter ständigem Rühren eingetragen. Nach beendeter Reaktion wurde vom Braunstein abfiltriert und das Filtrat auf 100 ccm eingeengt. Die mit Kohle gereinigte Lösung wurde schwach angesäuert und die dabei ausgefällte Säure nach einstündigem Stehen abfiltriert. Ausbeute 1,75 g. Das Filtrat wurde darauf stärker angesäuert, wobei nach kurzer Zeit eine nochmalige Fällung eintrat. Ausbeute 1,8 g. Die erste Fällung, aus Wasser umkristallisiert, zeigte den Schmp. 211° und gab mit Antipyrinsäure keine Depression. Die zweite Fällung, ebenfalls aus Wasser umkristallisiert, hatte den Schmp. 208—210° (Zers.) und gab mit der α-Ketosäure (I) keine Depression.

Oxydation von 4-Acetyl-antipyrin. Einer wäßrigen Lösung von 5 g 4-Acetyl-antipyrin wurde nach Zugabe von 0,5 g Kaliumhydroxyd eine gesättigte Lösung von 6,9 g Kaliumpermanganat zugesetzt. Der abgeschiedene Braunstein wurde nach kurzem Stehen abfiltriert, das Filtrat auf 50 ccm eingeengt und mit verd. HCl angesäuert. Dabei fielen 3 g Antipyryl-glyoxylsäure aus. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 206° (Zers.).

$C_{13}H_{12}O_4N_2$ (260,22) Ber. C 59,99 H 4,65 O 24,59 N 10.76
Gef. » 59,92 » 4,67 » 24,20 » 10,97

Phenylhydrazon. Der alkoholischen Lösung von 0,5 g Antipyryl-glyoxylsäure wurden 0,2 g Phenylhydrazin zugesetzt. Nach kurzem Erwärmen kristallisierten gelbe Nadeln vom Schmp. 139—140° (Zers.).

Oxydativer Abbau der Antipyryl-glyoxylsäure. Es wurde analog dem Abbau der α-Ketosäure (I) verfahren und eine Säure vom Schmp. 211° erhalten, die mit Antipyrinsäure keine Depression gab.

Über bi- und polycyclische Azulene

IV. Mitteil.*): Das Aromadendren, sein chemischer Bau und seine Überführung in 5 Azulene

Von *Wilhelm Treibs* und *Hans-Martin Barchet*

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig)

(Mit 2 Figuren im Text)

(Eingelaufen am 10. Oktober 1949)

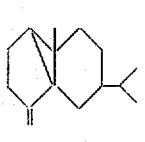
Der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff Aromadendren $C_{15}H_{24}$ (I) wurde in den ätherischen Ölen vieler Eukalyptusarten nachgewiesen. Radcliffe und Short[1]) untersuchten ihn eingehend, charakterisierten ihn durch Überführung in das kristallisierte Keton Aromadendron $C_{14}H_{22}O$ (II), dehydrierten ihn zum Guajazulen $C_{15}H_{18}$ (III) und

*) III. Mitteil. W. Treibs, A. 564, 141 (1949).

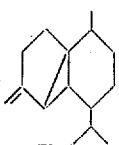
[1]) Chem. Soc. 1938, 1200.

leiteten die erste Konstitutionsformel Ia ab. Versuchsergebnisse und Formel wurden durch Y. R. Naves und E. Perottet[2]) im wesentlichen bestätigt. Neuerdings unterzog Harper[3]) alle über das Aromadendren bekannten Tatsachen einer kritischen Prüfung, auf Grund deren er eine abgeänderte Formulierung Ib vorschlug.

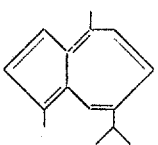
Durch die Labilität des Dreirings wird ein systematischer Abbau des Sesquiterpens erschwert. Wir wandten daher erstmalig ein Verfahren der Konstitutionsermittlung an, das auf der Plattnerschen Regel über die Zusammenhänge zwischen Substitutionsstellen und Farben substituierter Azulene fußt. Besetzung der verschiedenen Substitutionspunkte des Grundazulens IV mit Alkylen lenkt die Elektronenverteilung im Sinne folgender Farbänderungen im sichtbaren Spektrum: 1. Alkyle an ungeraden Substitutionsstellen (1, 3, 5, 7) haben einen farbvertiefenden, also bathochromen Einfluß; sie verursachen eine Verschiebung der Farbe nach blau. Dagegen wirken Alkyle an den geraden Substitutionsstellen (2, 4, 6, 8) aufhellend, also hypsochrom; sie verschieben die Farbe nach rot. Diese Substituentenwirkung ist am 5-Ring stärker als am 7-Ring.



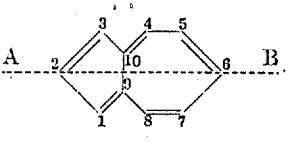
Ia



Ib



III



IV

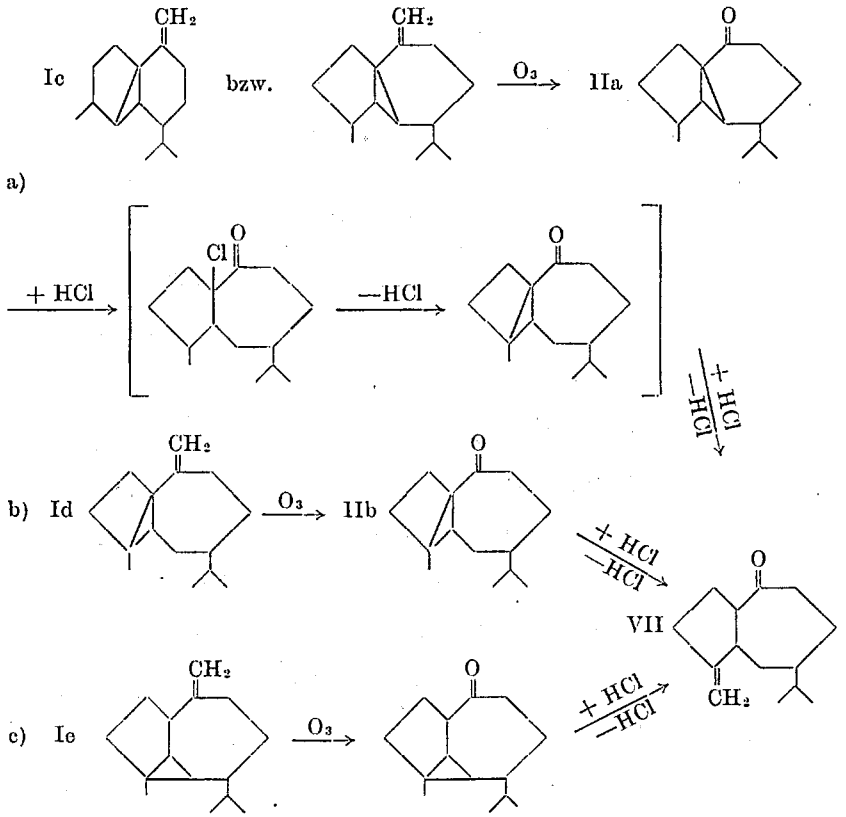
Wir reduzierten das durch Ozonisierung des Aromadendrens (I) dargestellte Aromadendron, das man richtiger als apo-Aromadendron (II) bezeichnet, zum entsprechenden Alkohol, dem apo-Aromadendrol $C_{14}H_{24}O$ (V). Bei der Selen-Dehydrierung ergab letzterer Alkohol ein rein blaues Azulen, das nach seiner Farbe beide noch vorhandene Seitenketten an ungeraden, nach blau verschiebenden Substitutionsstellen tragen mußte, also nur das 1-Methyl-7-isopropyl-azulen (VI) sein kann. Da das Guajazulen (III) aus Aromadendren im Gegensatz hierzu rotstichig blau ist, muß sich die durch Ozonisation des Sesquiterpens eliminierte Methylengruppe an einer geraden, rotverschiebenden Substitutionsstelle befunden haben, was demnach die Formulierungen Ia von Radcliffe und Short und Ib von Harper ausschließt.

Sehr merkwürdige und gänzlich unerwartete Ergebnisse zeitigte die Salzsäurebehandlung des gesättigten, äußerst oxydationsbeständigen apo-Aromadendrons II. Wir unternahmen sie, um den Dreiring durch eine Doppelbindung zu ersetzen, und um so zu einer abbaufähigen Verbindung zu gelangen. In wahrscheinlich kryptoionischem Reaktionsmechanismus wurde Salzsäure angelagert und dann spontan wieder abgespalten. Als wir das so entstandene, gut kristallisierte, isomere Keton,

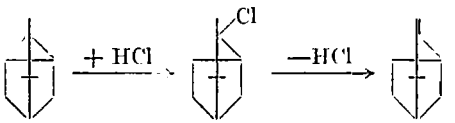
[2]) Helv. 23, 912 (1940).
[3]) S. H. Harper, Annual Report on the Progress of Chemistry 1947.

das iso-apo-Aromadendron VII mit Ozon behandelten, wurde unerwarteterweise eine bei der Isomerisierung neu entstandene Methylengruppe als Formaldehyd eliminiert. Es entstand ein Diketon $C_{13}H_{20}O_2$ (VIII), das zum entsprechenden Glykol $C_{13}H_{24}O_2$ (IX) reduziert werden konnte. Letzteres Glykol ließ sich durch Dehydrierung in das rein blaue Isopropyl-azulen X überführen.

Wir fassen die Ergebnisse dieses schrittweisen Abbaues nochmals zusammen: Aus der Methylengruppe des Aromadendrens entsteht bei der Dehydrierung die Methylgruppe 4 des Guajazulens, aus der Methylseitenkette die Methylgruppe 1, aus der Isopropylseitenkette die Isopropylgruppe 7. Diesen Voraussetzungen entsprechen drei mögliche Formeln für das Aromadendren: Ic, Id und Ie. Die erste Formulierung Ic ist eine abgeänderte Form der Harperschen Formel Ib. Sie ist zum besseren Verständnis der Ringsprengung gleichzeitig in der gebräuchlichen Schreibweise als Naphtalingerüst und auch als Azulengerüst wiedergegeben:

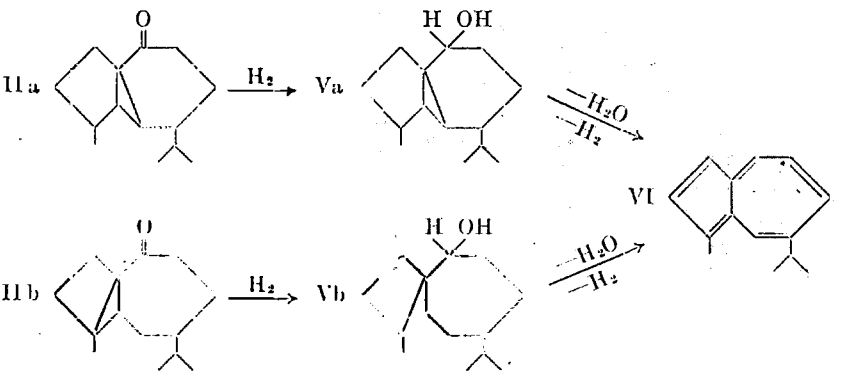


Wie ein Vergleich der weiter unten beschriebenen Salzsäureanlagerung an Aromadendren zum beständigen Dichlorhydrat XV zeigt, dürfen wir als Ursache der spontanen Salzsäureabspaltung beim Übergang von apo-Aromadendron II in das iso-Keton VII die polare Ketogruppe annehmen, die das angelagerte benachbarte Chloratom zur Abspaltung als Salzsäure zwingt. Die Formel Ie, die diese Voraussetzung nicht erfüllt, scheidet also aus. Während die Darstellung a eine doppelte Umlagerung bzw. die Verschiebung des Dreirings vom Sieben- in den Fünfring verlangt, entspricht die einfachere Formulierung b dem Übergang des Tricyclens in das isomere Camphen:



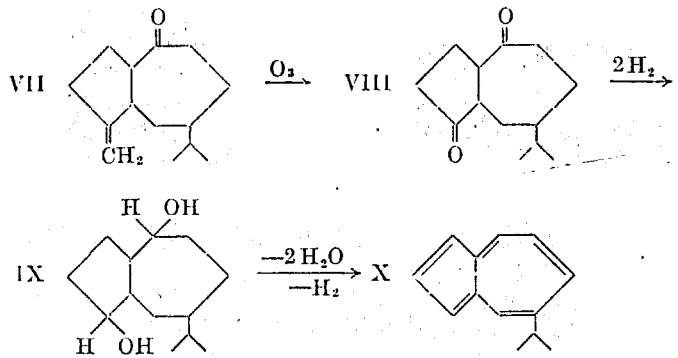
Letztere einfache Formulierung Id des Aromadendrens weist die bisher noch unbekannte Verbindung eines Dreirings mit einem Fünfring auf, die spannungs- oder besser energiemäßig die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen dürfte wie die bekannte Verknüpfung von Drei- und Sechsring in einigen natürlichen Terpenen, z. B. im Sabinen und in den Carenen. Obwohl Id die obenbeschriebenen Ab- und Umwandlungen sehr viel einfacher wiederzugeben gestattet, treffen wir vorerst keine Entscheidung zwischen den Formeln Ic und Id.

Auf der Grundlage dieser beiden Konstitutionsformeln Ic und Id für das Aromadendren wird die Überführung des apo-Aromadendrons IIa oder IIb in das 1-Methyl-7-isopropyl-azulen VI folgendermaßen wiedergegeben:

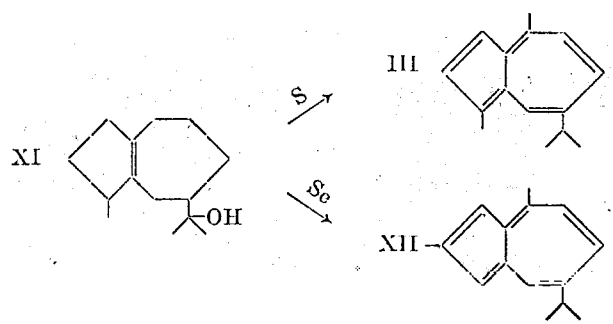


Der Abbau des iso-apo-Aromadendrons VII zum Diketon VIII, dessen Reduktion zum Glykol IX und die Dehydratisierung und Dehydrierung

dieses Glykols zum 7-Isopropyl-azulen wird durch folgende Formelreihe beschrieben:



L. Ruzicka und Mitarbeiter[4]) zeigten, daß durch Dehydrierung des Sesquiterpenalkohols Guajol (XI) mittels Schwefels das blaue S-Guajazulen (III), mittels Selens dagegen das davon verschiedene violette Se-Guajazulen (XII) erhalten wird. Plattner[5]) bewies, daß dem S-Guajazulen die Konstitution III eines 1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulens zukommt. Er vermutete, daß bei der Entstehung des Se-Guajazulens die Methylgruppe 1 am Fünfring in die Stellung 2 gewandert sei:

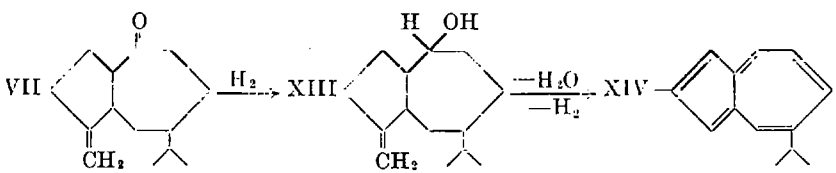


Wir hatten aus Aromadendren bei der Behandlung mit Nickelkatalysatoren, Palladium-Tierkohle, Schwefel und auch mit Selen zunächst nur das bekannte blaue S-Guajazulen III erhalten, wobei die Schwefeldehydrierung trotz niedrigster Reaktionstemperatur außerordentlich starke Verharzungen und die schlechteste Ausbeute an Azulen lieferte. Als wir nun das Aromadendren dampfförmig über Nickelkatalysatoren leiteten, zeigte sich, daß mit steigenden Temperaturen in zunehmendem Maße neben dem blauen S-Guajazulen (III) das violettrote Se-Guaja-

[4]) Helv. **XIV**, 1104 (1931).
[5]) Helv. **XXIII**, 897 (1940).

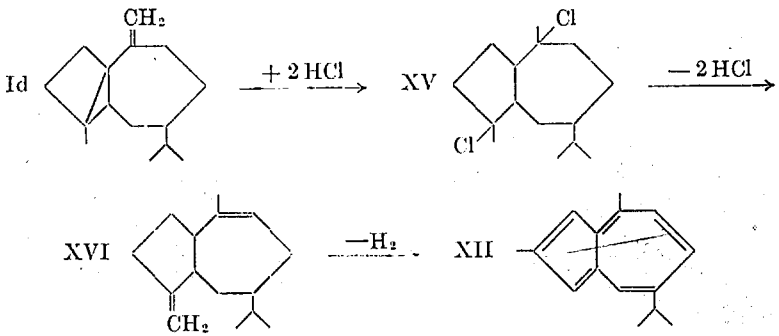
zulen XII erhalten wurde, daß also nicht die Art des Dehydrierungskatalysators, sondern die Dehydrierungstemperatur bestimmt, welches der beiden Azulene entsteht. Das gleiche war bei der Behandlung des Sesquiterpens mit Selen oder Palladium-Tierkohle der Fall. Sogar bei der Schwefeldehydrierung konnte, wenn sie schnell bei 400° im Bombenrohr durchgeführt wurde, die Entstehung des violettroten Se-Guajazulens (XII) kolorimetrisch nachgewiesen werden. Die Ursache der niedrigen Temperatur der Schwefel-dehydrierung dürfte vielleicht darin zu suchen sein, daß sich Schwefel im Sesquiterpen unter Anlagerung — eventuell unter primärer Bildung trithionartiger Produkte[6]) — löst, während die übrigen Dehydrierungsmittel nur an ihrer Oberfläche wirksam sind. Die beiden isomeren blauen bzw. violettroten Azulene III und XII lassen sich übrigens leicht über ihre Trinitrobenzolate trennen. Aus der Lösung des Gemisches der beiden Trinitrobenzolate in Cyclohexan scheidet sich nur das Addukt des S-Guajazulens unverändert aus, während das Trinitrobenzolat des Se-Guajazulens scheinbar überwiegend gespalten ist und das Azulen im Cyclohexan gelöst zurückbleibt.

Als wir nun das iso-apo-Aromadendron (VII) zum entsprechenden Alkohol (XIII) reduzierten und letzteren mit Selen dehydrierten, erhielten wir statt des rein blauen 1-Methyl-7-isopropyl-azulens VI, das bei der gleichen Behandlung aus dem apo-Aromadendron entstanden war, ein rotblaues isomeres Azulen, bei dessen Entstehung die Methylgruppe gewandert ist, und das also das 2-Methyl-7-isopropyl-azulen XIV sein muß. Diese Abwandlungen sind folgendermaßen wiederzugeben:



Folgerichtig unterwarfen wir nun das Aromadendren (I) selbst der gleichen Reaktionsreihe. Bei Einwirkung von Salzsäure entstand ein destillierbares Dichlorhydrat XV, wobei also im Gegensatz zum apo-Aromadendron infolge Fehlens der polaren Ketogruppe keine spontane HCl-Abspaltung erfolgte. Bei der Behandlung dieses Salzsäure-adduktes mit heißer alkoholischer Lauge wurde ein zweifach-ungesättigtes iso-Aromadendren (XVI) erhalten, das bei der Selen-dehydrierung unter Methylwanderung ausschließlich das violettrote Se-Guajazulen XII ergab. Diese Versuchsreihe ist also folgendermaßen zu formulieren, wobei die Lage der einen Doppelbindung im iso-Aromadendren unbestimmt ist, und wobei wir nur die Formel Id für das Aromadendren zugrundelegen, ohne damit jedoch eine Entscheidung treffen zu wollen.

[6]) Böttcher u. Lüttringhaus, A. 557, 89 (1947).



Daß beide Methylwanderungen tatsächlich eingetreten sind, zeigt ein Vergleich der Ultraviolett-absorptionsspektren obiger 5 Azulene aus Aromadendren (Fig. 2) mit den Spektren definierter synthetischer Azulene, bei denen die verschiedenen Substitutionsstellen durch Methyl-.

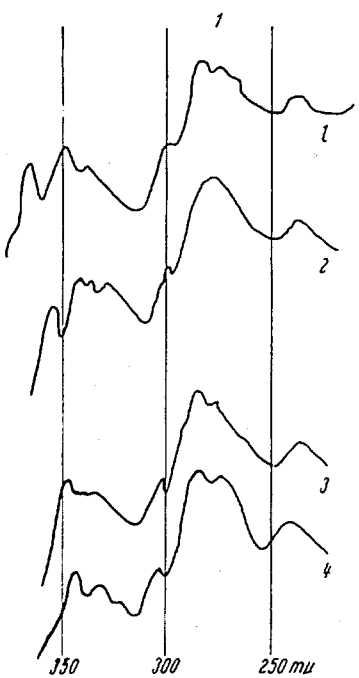


Fig. 1. UV-Spektren:
1. 1-Methylazulen,
2. 5-Methylazulen,
3. 6-Methylazulen,
4. 2-Methylazulen.

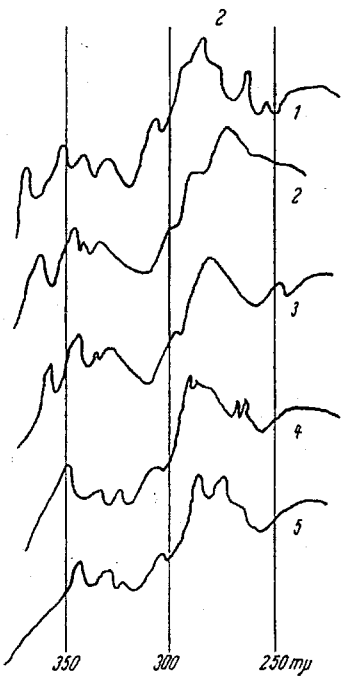


Fig. 2. UV-Spektren:
1. S-Guajazulen, (III)
2. 1-Methyl-7-isopropylazulen, (VI)
3. 7-Isopropyl-azulen, (X)
4. Se-Guajazulen, (XII)
5. 2-Methyl-7-isopropyl-azulen. (XIV)

gruppen besetzt sind (Fig. 1)[7]). Wie Fig. 1 überzeugend dartut, besteht zwischen den Spektren der Azulene mit gerader (Substitutionsstellen 2 und 6) und ungerader (Substitutionsstellen 1 und 5) Besetzung ein äußerst charakteristischer Unterschied. Bei ersteren erfolgt am langwelligen Ende ein steiler Anstieg zum ersten Hauptmaximum, während bei letzteren ein Zwischenmaximum vorgelagert ist. Die Absorptionsspektren der Azulene aus Aromadendren (III), aus apo-Aromadendron (VI) sowie das 7-Isopropyl-azulen (X) entsprechen vollkommen den Spektren der ungerad-besetzten synthetischen Azulene, besitzen also das Zwischenmaximum. Dagegen zeigten die Absorptionskurven der beiden Azulene XII aus iso-Aromadendren und XIV aus iso-apo-Aromadendron den charakteristischen Steilanstieg der an geraden Stellen besetzten Azulene. Damit dürfte die vermutete Methylwanderung von 1 nach 2 erwiesen sein. Die früher versuchte Erklärung der Entstehung eines blauen und eines roten Azulens aus Aromadendren fußte auf der Aromadendrenformel von Radcliffe und Short, die durch die oben beschriebenen Untersuchungen als unrichtig erwiesen ist[8]). Sie ist daher hinfällig geworden.

Der energetische Grund für diese Alkylwanderungen ist vielleicht in folgendem zu suchen. Außer bei der Selendehydrierung des Guajols findet eine spontane Alkylverschiebung von 1 nach 2 nach Plattner[9]) beim Versuch der Synthese des 1-Phenylazulens aus 1-Phenyl-indan nach der klassischen Buchnerschen Methode statt. Wir haben nun die Erfahrung gemacht, daß in allen Fällen, in denen wir ausschließlich Azulene unter Methylverschiebung von 1 nach 2 erhielten, die Dehydrierung langsamer erfolgte und oftmals höhere Temperaturen erforderte als die Dehydrierung solcher Azulenbildner zu Azulenen, bei denen diese Wanderung nicht stattfand. So konnte z. B. mit Schwefel im ersteren Falle bei normalen Dehydrierungstemperaturen überhaupt keine Azulenbildung erzielt werden, sondern erst bei starker Temperaturerhöhung. Wie oben beschrieben, hatten wir zeigen können, daß in allen Fällen hohe Temperaturen die Methylverschiebungen begünstigten. Die Wanderung erfolgt aber nur bei der Azulenentstehung, also gewissermaßen im statu nascendi, wogegen es uns nicht gelang, fertiges S-Guajazulen durch starke Wärmebehandlung in Se-Guajazulen umzulagern. Für diese charakteristische Wanderung der Seitenkette von 1 nach 2 geben wir vorerst folgende primitive aber anschauliche Erklärung:

Während das isomere Naphtalin bei der Rotation beliebig viele, ziemlich gleichberechtigte Rotationsachsen besitzt, ist beim Azulen nur eine einzige Symmetrie- und also auch Rotationsachse A—B (Formel III) vorhanden. Bei hoher Temperatur und dadurch bedingter schneller Rotation werden gelockerte Alkyle sich von der Substitutionsstelle 1 loslösen und an die Stelle 2 geringerer

[7]) Pl. A. Plattner u. E. Heilbronner, Helv. **XXXI**, 804 (1948).
[8]) Forschung u. Fortschritte, 24, 1. Sonderheft, 4 (1948).
[9]) Helv. **XXIX**, 1604 (1946).

Energie wandern. Bei schweren Alkylen, wie Phenyl wird die Loslösung erleichtert sein. Doppelbindungen, die durch ihre besondere Lage die Dehydrierung erschweren und demzufolge verschärfte Dehydrierungsbedingungen erfordern, wie z. B. die Methylengruppe, die bei Abwesenheit ionischer Einflüsse thermisch sehr beständig ist, werden die gleiche Wirkung ausüben.

Mit diesen geschilderten, teilweise ganz unerwarteten Ergebnissen sind die chemischen Besonderheiten des Aromadendrens noch keineswegs erschöpft. Wir werden später noch darüber berichten.

Wir danken der Firma Schimmel in Miltitz, insbesondere Herrn Dr. Harry Schmidt, für die Überlassung von Ölfraktionen aus Eukalyptus globulus, aus denen wir das Aromadendren gewannen, sowie dem Leuna-Werk und Herrn Dr. O. Klopfer für die Aufnahme der Spektren. Die Analysen wurden von Herrn R. Martin im mikrochemischen Laboratorium der Universität Leipzig durchgeführt.

Beschreibung der Versuche

apo-Aromadendron (II) *aus Aromadendren* (I)

Durch je 50 g Aromadendren in 100 ccm Essigester wurde ein etwa 2% Ozon enthaltender Sauerstoffstrom 24 bis 28 Stunden geleitet. Bei der anschließenden, anfänglich sehr langsamen und vorsichtigen Wasserdampfdestillation gingen zunächst durchschnittlich 28% Öl und dann 40% apo-Aromadendron über. Als Rückstand blieben etwa 24% eines hellbraunen, nicht wasserdampf-destillierbaren Öles. 10% Aromadendren gingen bei allen Ozonisationsversuchen verloren. Der ölige Vorlauf der Wasserdampfdestillation wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen. Er enthielt noch 15% apo-Aromadendron. Der Rest bestand aus niedrigsiedendem, sauerstoffhaltigem, nichtkristallisierendem Öl, in dem apo-Aromadendron sehr gut löslich war. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation setzte sich zusammen aus 6% Säure, 4% apo-Aromadendron, 3% einer bei 182—184°/15 mm Hg übergehenden Substanz und 11% Harzrückständen. Die Gesamtausbeute an apo-Aromadendron betrug durchschnittlich 59%. Schmp. 83°, $[\alpha_D^{20}] + 3°24'$.

apo-Aromadendrol (V)

10 g Keton (II) wurden in Alkohol (96%) unter Zugabe von 20 g Natrium in der üblichen Weise reduziert. Der entstandene sekundäre Alkohol wurde durch Vakuumdestillation gereinigt und kristallisierte in feinen Nädelchen vom Schmp. 62°.

Sdp. 158—160°/15, $[\alpha_D^{20}] -44°52'$.

Bei der Reduktion des apo-Aromadendrons entstand in etwa 5proc. Ausbeute eine in Wasser unlösliche, in Äther, Aceton und PÄ. wenig lösliche, aus Benzol umkristallisierbare Substanz mit einem Schmp. von 273°, bei der es sich nach den Reaktionsbedingungen eigentlich nur um das entsprechende Pinakon handeln konnte.

Molekulargewicht für Pinakon $C_{28}H_{36}O_2$ Ber. 414 Gef. 418.

apo-Aromadendren aus apo-Aromadendrol (V)

Für die Dehydratisierung des Alkohols zum Kohlenwasserstoff genügte es, je 5 g Substanz in der Vakuumdestillations-Apparatur mit 2 g meta-Borsäure einige Zeit (20—30 Minuten) so am Rückfluß zu erhitzen, daß durch die durchgesaugte Luft das nichthomogene Reaktionsgemisch dauernd in starker Bewegung blieb und sich die meta-Borsäure nicht am Boden festsetzte. Dann wurde durch stärkeres Erhitzen der Borsäureester thermisch gespalten und gleichzeitig der Kohlenwasserstoff abdestilliert.

Sdp. 118—120°/15; d_4^{20} 0,9147; n_D^{20} 1,50395; $[\alpha_D^{20}]$ + 41°32′.

$C_{14}H_{22}$ (190,32) Ber. C 88,42 H 11,58
Gef. » 88,13 » 11,55

1-Methyl-7-isopropyl-azulen (VI) *aus apo-Aromadendren*

Zur Erhöhung der Ausbeute an Azulen bei der Selendehydrierung war es vorteilhaft, mit nicht größeren Substanzmengen als 1 g zu arbeiten. Wir erhitzten mehrere Reagenzgläser mit je 1 g Substanz und 0,5 g Selen gleichzeitig im Metallbad auf 280—300°. Nach 1 bis 1½ Stdn., wenn die Dampfphase deutlich gefärbt war, wurde die Dehydrierung unterbrochen, der Inhalt der Reagenzgläser mit PÄ. in einen Kolben gespült und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Herausarbeitung des Azulens geschah wie üblich in PÄ.-Lösung mittels 85proc. Phosphorsäure, die Reinigung über das Trinitrobenzolat.

Das Trinitrobenzolat ließ sich aus Cyclohexan, in dem Trinitrobenzol in der Kälte sehr wenig löslich ist, gut in folgender Weise umkristallisieren:

Das rohe Trinitrobenzolat wurde solange mit kleinen Anteilen Cyclohexan ausgeschüttelt, bis der Rückstand beim Absaugen fast weiß aussah (Trinitrobenzol). Die vereinigten Cyclohexanfiltrate wurden vorsichtig i. V. ohne Erwärmung bis zur Kristallisation eingeengt, dann abgesaugt und wieder eingeengt usw. Die erste Fraktion der Kristallisation enthielt noch Trinitrobenzol, die 2. und 3. waren analysenrein. Schmp. 141°.

$C_{20}H_{19}O_6N_3$ (397,37) Ber. C 60,45 H 4,80
Gef. » 59,94 » 4,93

iso-apo-Aromadendron (VII) *aus apo-Aromadendron* (II)

In 50 g apo-Aromadendron wurde ohne Lösungsmittel unter guter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung trockenes HCl-Gas bis zu einer Gewichtszunahme von etwa 9 g eingeleitet. Das apo-Aromadendron färbte sich zunächst braun und zerfloß dann zu einem zähen Öl. Öfteres Schütteln beschleunigte die Reaktion. Nach 2—3tägigem Stehen im Eisschrank wurde das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, mit Na_2CO_3 unter Erwärmung auf 50—60° neutralisiert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die letzten Anteile waren braun gefärbt und mußten noch einmal destilliert werden. Das Destillat erstarrte nur teilweise, jedoch erwies sich der flüssige Anteil (~25%) als iso-Keton, das durch geringe, schwer zu entfernende Verunreinigungen nicht zur Kristallisation zu bringen war. Ausbeute an Rohprodukt 90%.

Der Schmp. des kristallisierten Ketons lag nach Umkristallisieren aus Äther bei 60°. $[\alpha_D^{20}]$ —48°58′.

$C_{14}H_{22}O$ (206,32) Ber. C 81,55 H 10,68
Gef. » 81,12 » 10,60

Flüssiges Keton: Sdp. 157—160°/15; d_4^{20} 0,9883; n_D^{20} 1,5048.

$C_{14}H_{22}O$ (206,32) Ber. C 81,55 H 10,68
Gef. » 81,56 » 10,38

Isopropyl-dicyclo-dekadion (VIII) *aus Iso-apo-Aromadendron* (VII)

Durch die Lösung von 10 g iso-apo-Aromadendron in 50 ccm Essigester wurde 5 Stunden lang ein 2,2% Ozon enthaltender Sauerstoffstrom (200 ccm/Min.) geleitet. Das Ozonisationsprodukt wurde mit 1 g Zink und 5 ccm Eisessig versetzt, unter häufigem Umschütteln einige Zeit stehengelassen, dann der Essigester mit Wasserdampf abgetrieben und weiter destilliert, bis etwa 500 ccm Wasser übergegangen waren. Das Wasserdampfdestillat wurde verworfen. Der Rückstand im Destillierkolben wurde durch Aufnehmen in Äther vom Wasser

getrennt und der Ätherrückstand ohne weitere Reinigung nach Zugabe von 50 ccm permanganatfestem Aceton unter Rühren anteilweise (20 ccm) mit einer 5proc. $KMnO_4$-Lösung oxydiert. Die Reaktion war, nachdem etwa 500—600 ccm $KMnO_4$-Lösung verbraucht waren, beendet. Nach Abfiltrieren des Braunsteins konnte ein Teil Diketon durch Eindampfen der wäßrigen Lösungen i.V. gewonnen werden, die Hauptmenge befand sich aber im Braunstein, der 3-bis 4mal mit Aceton ausgezogen wurde. Nach dem Abdampfen des Acetons kristallisierte das Diketon aus und zeigte nach Umkristallisation aus Äther oder Aceton einen Schmp. von 98°.

Ausbeute: 45% d. Th. Sdp. 193—202°/15, $[\alpha]_D^{20}$ —30°35′.

$C_{13}H_{20}O_2$ (208,29)	Ber.	C 75,00	H 9,61	Äquiv.[10]) 104
	Gef.	» 74,98	» 9,55	101

Dioxim. Durch Erhitzen mit überschüssigem Hydroxylamin-chlorhydrat in alkohol. Lauge erhalten. Schmp. nach 2maligem Umkristallisieren aus heißem Methanol 213° (Aluminiumblock).

$C_{13}H_{22}O_2N_2$ (238,32)	Ber.	C 65,55	H 9,24	N 11,76
	Gef.	» 65,98	» 9,50	» 12,05

Isopropyl-dicyclo-dekadiol (IX) *aus dem Diketon* (VIII)

10 g Diketon wurden mit 50 g Natrium in alkoholischer Lösung reduziert. Das Glykol konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ausbeute: 90% d. Th. Sdp. 194—198°/15; d_4^{20} 1,0825; n_D^{20} 1,51844; $[\alpha]_D^{20}$ —25°10′.

$C_{13}H_{24}O_2$ (212,32)	Ber.	C 73,58	H 11,32
	Gef.	» 73,62	» 11,19

Isopropyl-dicyclo-dekadien aus dem Glykol (IX)

Das Glykol wurde in so viel Xylol gelöst, daß die Lösung nach Zugabe von 1 g meta-Borsäure pro g Substanz unter Erhitzung am Rückfluß lebhaft mechanisch gerührt werden konnte. Dauer der Reaktion 2—3 Stdn. Dann wurde von der nichtgelösten meta-Borsäure abgegossen, das Xylol unter Normaldruck abgedampft und der zähflüssige Borsäureester durch langsames Erhitzen i. V. unter gleichzeitiger Abdestillation des Kohlenwasserstoffs zersetzt. Ausbeute: 65% d. Th. Sdp. 126—128°/19; d_4^{20} 0,9360; n_D^{20} 1,50965; $[\alpha]_D^{20}$ —32°30′.

$C_{13}H_{20}$ (176,29)	Ber.	C 88,64	H 11,30
	Gef.	» 88,87	» 11,55

7-Isopropyl-azulen (X) *aus Isopropyl-dicyclo-dekadien*

Dehydrierung und Darstellung des Trinitrobenzolates wie beim 1-Methyl-7-isopropyl-azulen. Dehydrierungstemperatur 240—250°. Schmp des Trinitrobenzolates 134°.

$C_{19}H_{17}O_6N_3$ (383,35)	Ber.	C 59,53	H 4,44[11])	
	Gef.	» 59,89	» 4,98	

S-Guajazulen (III) *und Se-Guajazulen* (XII) *aus Aromadendren I und iso-Aromadendren XVI*

Dehydrierung und Darstellung des Trinitrobenzolates des S-Guajazulens wie beim 1-Methyl-7-isopropyl-azulen. Schmp. 151°. Dehydrierungstemperatur für

[10]) Oximtitration (Ind. Bromphenolblau).

[11]) Die Einwaage betrug nur 2,327 mg. Bei solch niedriger Einwaage liegen die C- und H-Werte immer etwas zu hoch.

das Sc-Guajazulen 300—320°. Das rohe Trinitrobenzolat des Sc-Guajazulens wurde, da es aus Cyclohexan nicht umkristallisierbar war, durch Auflösen in abs. Äther und Absaugen über eine 5 cm hohe Aluminiumoxydsäule wieder zerlegt. Nach Verdunsten des Äthers wurde das reine Azulen erneut mit Trinitrobenzol in alkoholischer Lösung ausgefällt, diesmal aber unter Zugabe eines molaren Unterschusses an Trinitrobenzol. Das Trinitrobenzolat war auf diese Weise nach 2- bis 3maligem Umkristallisieren analysenrein. Schmp. 121°.

$C_{21}H_{21}O_6N_3$ (411,4) Ber. C 61,46 H 4,88
Gef. » 61,17 » 5,52

iso-apo-Aromadendrol (XIII) *aus iso-apo-Aromadendron* (VII)

Darstellung wie apo-Aromadendrol V. Schmp. 85°; Sdp. 165—167°/19; $[\alpha]_D^{20}$ —48°8′. Ausbeute 90% d. Th.

$C_{14}H_{24}O$ (108,33) Ber. C 80,77 H 11,54
Gef. » 80,69 » 11,90

iso-apo-Aromadendren aus iso-apo-Aromadendrol (XIII)

Darstellung wie apo-Aromadendren. Sdp. 121°/17; d_4^{20} 0,92285; n_D^{20} 1,5034; $[\alpha]_D^{20}$ —18°40′.

$C_{14}H_{22}$ (190,32) Ber. C 88,42 H 11,58
Gef. » 88,55 » 11,29

2-Methyl-7-isopropyl-azulen (XIV) *aus iso-apo-Aromadendren*

Dehydrierung siehe 1-Methyl-7-isopropyl-azulen Dehydrierungstemperatur 300 bis 320°. Darstellung und Reinigung des Trinitrobenzolates wie beim Sc-Guajazulen. Schmp. des Trinitrobenzolates 127°.

$C_{20}H_{19}O_6N_3$ (397,37) Ber. C 60,45 H 4,80
Gef. » 60,52 » 4,97

iso-Aromadendren (XVI) *aus Aromadendren* (I).

In eine Lösung von 10 g Aromadendren in 30 ccm Eisessig + 30 ccm abs. Äther wurde bis zur Sättigung unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalzmischung trockenes HCl-Gas eingeleitet und die dunkelrotbraune Lösung im Eisschrank aufbewahrt. Das Reaktionsprodukt wurde nach 2—3tägigem Stehen durch Aufgießen auf Eis, Neutralisieren mit Na_2CO_3 und Aufnehmen in Äther weiter verarbeitet. Die Ätherlösung wurde abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abgedampft.

Durch 6—8stündiges Erhitzen des Hydrochlorids in amylalkoholischer Lösung am Rückflußkühler und unter Rühren mit einem 10proc. Überschuß der berechneten Menge Ätzkali wurde das Chlor als KCl abgespalten. Die entstandene Isoverbindung konnte durch Destillation gereinigt werden. Sdp. 140—145°/17; d_4^{20} 0,9210; n_D^{20} 1,5075; $[\alpha]_D^{20}$ —53°12′.

$C_{15}H_{24}$ (204,34) Ber. C 88,23 H 11,76
Gef. » 87,92 » 11,86

(Abgeschlossen am 30. Dezember 1949)

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, Starnberg Obb.; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Weinheim/Bergstr. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. — Druck: A. Bagel, Graph. Großbetrieb, Düsseldorf.

Neuerscheinung

RICHARD WILLSTÄTTER

Aus meinem Leben

Von Arbeit, Muße und Freunden

Herausgegeben und mit einem Nachwort versehen
von Arthur Stoll, Basel

1949. Gr. 8°. 462 Seiten. Mit einem farbigen Titelbild und 49 Bildern auf Kunstdruckpapier, Ganzleinenband DM 28,—

*

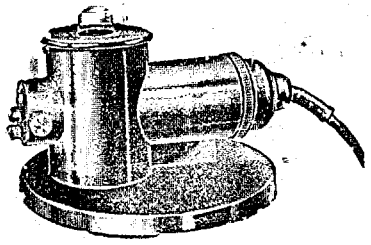
Aus einer Besprechung: „... Willstätters Lebenserinnerungen sind das bedeutendste Buch biographischen und allgemeinen Inhalts, das seit Jahrzehnten von einem Chemiker geschrieben worden ist. Es ist auch ein hoher menschlicher und künstlerischer Genuß — nicht etwa nur ein chemischer —, sich in dieses Werk zu vertiefen, den sich kein Forscher, wo er auch stehe, entgehen lassen sollte. Für den Chemiker ist es von höchstem Reiz und Nutzen, die Entwicklungen der Forschungen Willstätters zum Teil aus kleinen, aber entscheidenden Beobachtungen heraus zu erleben. Jeder Chemiker muß innerlich zu den hier ausgebreiteten Erfahrungen Stellung nehmen. — Zur Wissenschaftsgeschichte liefern die zwei biographischen Abschnitte (Erinnerungen an Adolf von Baeyer und zum Gedächtnis Fritz Habers) und zahlreiche Skizzen bedeutender Männer, z. B. A. Werner, E. Fischer, P. Ehrlich, G. Lunge, E. Berl u. a. einen hervorragenden Beitrag ...

... der glänzende Stil, die dramatisch-lebendige Darstellung, nicht zuletzt die tiefe Tragik der Lebensschicksale Willstätters und ihre Bewältigung durch ihn machen diese Biographie zu einem Kunstwerk. . ."

Prof. Dr. R. Pummerer in der „Angew. Chemie", 61, 395 [1949]

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTRASSE

Lichtelektrisches Becherglas-Kolorimeter



Neue Zusatzgeräte für automatische Titration,
für Fluoreszenz- und Trübungsmessungen

Verlangen Sie unsere neue Sammelliste

DR. B. LANGE

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

Berlin-Zehlendorf, Hermannstraße 14-18. Telefon 84 81 22

Soeben erscheint

ANTIQUARIATS-KATALOG CHEMIE-PHYSIK

Neue Folge, Nr. 2

Mit 780 Nummern

Wir bitten, das Verzeichnis zu verlangen

Die Zusendung erfolgt kostenlos

Angebote von ganzen Bibliotheken, Zeitschriften und einzelnen Büchern über Chemie, Physik und Grenzgebiete stets erwünscht

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTRASSE

SÄURESCHUTZBAU HOTTELET & CO K.G

BERLIN-ZEHLENDORF · MÖLLERPFAD 5 · TEL. 73 14 29

Alle den Anzeigenteil betreffenden Anfragen und Zuschriften sind ausschließlich zu richten an:
Verlag Chemie, GmbH., Anzeigenverwaltung, Weinheim/Bergstr.

TECHN

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

HEINRICH WIELAND
ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

—

BAND 566 · HEFT 2/3

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

Liebigs Annalen der Chemie · Weinheim/Bergstr. 1950 · Band 566 · Heft 2/3 · Seiten 101 — 244

Inhalt

Georg Wittig und Alfred Rückert, Über Komplexbildung mit Triphenylbor (II. Mitteilung) (Mit 2 Figuren im Text) 101
Georg Wittig und Oskar Bub, Über Komplexbildung mit Triphenylaluminium 113
Gerhard Hesse, Leon J. Heuser, Erik Hütz und Franz Reicheneder. Zusammenhänge zwischen den wichtigsten Giftstoffen der Calotropis procera. V. Mitteilung über afrikanische Pfeilgifte 130
F. Krollpfeiffer, K. L. Schneider und A. Wißner, Über Sulfoniumsalze als Zwischenprodukte bei Synthesen von Thionaphthen-derivaten (II. Mitteilung) 139
Hans Meerwein, Ulrich Eisenmenger und Horst Matthiae, Über tertiäre Oxoniumsalze III. Die Anlagerung von Äthern an Epichlorhydrin 150
Rolf Huisgen und Georg Sorge, Orientierungsphänomene bei der Substitution aromatischer Bicyclen III. Radikalsubstitutionen in der Naphthalinreihe 162
Kurt Schimmelschmidt, Synthesen in der Diphenylenoxyd-Reihe . 184
Karl Dimroth, Lothar Jaenicke und Doris Heinzel, Die Spaltung der Pentose-nucleinsäure der Hefe mit Bleihydroxyd (I. Mitteilung über Nucleinsäuren) 206
Herbert Bestian, Über einige Reaktionen des Äthylen-imins 210

Für die Herren Mitarbeiter zur Beachtung

Eine wissenschaftliche Zeitschrift kann bei gleichen Herstellungskosten ihren Lesern um so mehr bringen, je knapper die einzelnen Beiträge in der Abfassung gehalten sind. Kürze der Darstellung ist dem Verständnis förderlicher als ungehemmte Weitschweifigkeit. Auf lange historische Einleitungen, wiederholte Beschreibung schon geschilderter Operationen, auf die liebevolle Charakterisierung an sich nebensächlicher Substanzen aus parallelen Reihen sollte verzichtet werden. Hier ist gedrängte Zusammenfassung im Lapidarstil am Platze.

Die Redaktion behält sich vor, Manuskripte, die den angedeuteten Grundsätzen entgegenlaufen, dem Autor zur Kürzung zurückzusenden.

Abhandlungen, deren Inhalt, wenn auch nur teilweise, schon an anderer Stelle veröffentlicht worden ist oder veröffentlicht werden soll, werden nicht aufgenommen.

Es wird besonders gebeten, die Korrekturen rasch zu erledigen. Nur dann ist das schnelle Erscheinen der Abhandlungen gewährleistet. Verzögerte Korrekturen führen zur Zurückstellung des betr. Beitrages.

Zusammengesetzte Namen sollen der Übersichtlichkeit wegen schon im Manuskript unter Anwendung von Trennungsstrichen wiedergegeben werden, z. B. Methyl-naphthyl-keton, nicht „Methylnaphthylketon".

Formeln, die wiederkehren, werden zweckmäßig mit römischen Ziffern numeriert, die einen einfachen Hinweis gestatten.

Bei der Wiedergabe der Analysen ist im allgemeinen von der Anführung der Belegzahlen Abstand zu nehmen.

Zitate von Zeitschriften werden nach dem jetzt allgemein eingeführten Brauch abgekürzt.

Die Redaktion

Liebigs Annalen erscheinen in Bänden zu je drei Heften. Die Redaktion besorgt Prof. Heinrich Wieland, (13b) Starnberg, Obb., Schießstättstraße 12.

50 Sonderabzüge werden den Verfassern kostenlos geliefert.

Abonnementspreis je Band DM 15,— zuzügl. Versandkosten.

Einzelheft DM 5,50.

Copyright 1950 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Printed in Germany. — Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

Ausgegeben am 25. Februar 1950

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

566. Band

Die nachstehenden Abhandlungen sind von ihren Verfassern Herrn Professor Dr. Karl Fries, Braunschweig, zum 75. Geburtstag (13. März 1950) zugeeignet.

Über Komplexbildung mit Triphenylbor (II. Mitt.[1])

Von *Georg Wittig* und *Alfred Rückert*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen)

(Mit 2 Figuren im Text)

(Eingelaufen am 3. November 1949)

Nach Untersuchungen von G. Wittig und Mitarbeitern[1]) bildet das durch Addition von metallischem Natrium an Triphenylbor darstellbare *Triphenylbor-natrium*[2]) mit Methanol in Äther *Natrium-triphenylborhydrid* (I)[3]):

$$2\,[(C_6H_5)_3B]Na + CH_3OH = [(C_6H_5)_3BH]Na\ (I) + [(C_6H_5)_3B(OCH_3)]Na.$$

Wie jetzt festgestellt wurde, ist das I entsprechende *Lithium-triphenylborhydrid* II, das bei wochenlangem Schütteln einer ätherischen Suspension von Lithiumhydrid mit Triphenylbor in Äther entsteht, bequem durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten erhältlich:

$$(C_6H_5)_3B + LiH = [(C_6H_5)_3BH]Li\quad (II).$$

II läßt sich aus der Schmelze vom überschüssigen Lithiumhydrid mit siedendem Dioxan abtrennen und kristallisiert beim Erkalten in farblosen, monoklinen Prismen aus, die 5 Moleküle Dioxan pro Mol. Hydridkomplex binden und bei 100° noch 2 Moleküle davon festhalten (siehe Fig. 2 auf S. 108).

Die ätherlöslichen Verbindungen I und II entwickeln mit Methanol nur sehr langsam, rascher mit Wasser und stürmisch mit Mineralsäure Wasserstoff. Die zugehörige Muttersubstanz, das *Natrium-borhydrid*[4]) ist gegenüber Wasser beständig, während sich das *Lithium-borhydrid*[5]) bereits mit Methanol zersetzt:

$$[BH_4]Li + 4\,CH_3OH = [(CH_3O)_4B]Li + 4\,H_2.$$

In diesem Zusammenhang wurden die reduzierenden Eigenschaften des *Lithium-triphenylborhydrids* gegenüber Carbonsäure-derivaten ge-

[1]) I. Mitteil. von G. Wittig und Mitarb., A. 563, 110 (1949).

[2]) E. Krause und H. Polack, B. 59, 780 (1926).

[3]) Inzwischen ist das *Natrium-trimethoxy-borhydrid* bekannt geworden; vgl. S. W. Chaikin und W. G. Brown, Am. Chem. Soc. 71, 122 (1949).

[4]) S. W. Chaikin und W. G. Brown, l. c.

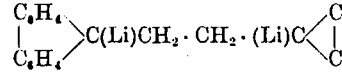
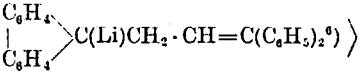
[5]) H. I. Schlesinger und H. C. Brown, Am. Chem. Soc. 62, 3429 (1940).

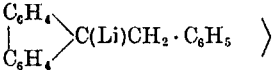
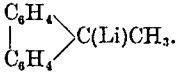
prüft. Die Hoffnung, hierbei nicht die zugehörigen Carbinole wie bei der Anwendung von *Lithium-aluminiumhydrid*, sondern die entsprechenden Aldehyde zu gewinnen, erfüllte sich nicht. Auch bei Einwirkung von II auf Benzoylchlorid entstand ausschließlich Benzylalkohol. Zimtsäurenitril wurde unter den gewählten Bedingungen nicht angegriffen. Nach Chaikin und Brown[1]) ist auch *Natrium-borhydrid* gegenüber Nitrilen wirkungslos.

Auf anderem Wege gelangt man zu den Alkalimetall-triphenyl-borhydriden, wenn man aus gewissen metallorganischen Verbindungen mit Hilfe von Triphenylbor Metallhydrid abspaltet. Besonders geeignet hierfür ist das *1,4-Dinatrium-1,1,4,4-tetraphenyl-butan*, das — wie bereits mitgeteilt[1]) — bei Zugabe von Triphenylbor sofort in *Tetraphenyl-butadien* übergeht:

$$(C_6H_5)_2(Na)C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(Na)(C_6H_5)_2 + 2\ (C_6H_5)_3B$$
$$\rightarrow\ (C_6H_5)_2C{=}CH \cdot CH{=}C(C_6H_5)_2 + 2\ [(C_6H_5)_3BH]Na.$$

Analog liefert das *1,4-Dilithium-1,4-dibiphenylen-butan* (III) beim Erwärmen mit Triphenylbor *1,4-Dibiphenylen-butadien* und *Lithium-triphenylborhydrid*. Die Tendenz zur Abspaltung von Lithiumhydrid aus den Verbindungen IV, V und VI, die durch Metallierung der zugehörigen Kohlenwasserstoffe durch Phenyl-lithium leicht zugänglich sind, nimmt in der angegebenen Reihenfolge ab:

III  IV 

V  VI 

Die Ursache hierfür ist offenbar darin zu suchen, daß die gleichzeitig entstehenden ungesättigten Fluorenderivate um so leichter gebildet werden, je ausgedehnter das sich ausbildende konjugierte System von Doppelbindungen ist.

Das *9-Lithium-9-methyl-fluoren* (VI) gab auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° mit Triphenylbor nur zu 50% sein Lithiumhydrid ab, da das entstehende Biphenylen-äthen das noch vorhandene VI zu einem stabilen Addukt abfängt, das bei Zusatz von Wasser in das *1,3-Dibiphenylen-butan* vom Schmp. 171° übergeht. Dieser Kohlenwasserstoff ist bereits von H. Wieland und O. Probst[7]) durch Anlagerung von *9-Natrium-9-methyl-fluoren* an Biphenylen-äthen erhalten worden:

VI

[6]) P. Davis, Dissertation Tübingen (1949).
[7]) A. 530, 275 (1937).

n-Butyl-lithium spaltet in Gegenwart von Triphenylbor auch bei längerem Erhitzen der benzolischen oder ätherischen Lösung kein Lithiumhydrid ab. Dieser Befund ist um so bemerkenswerter, als nach K. Ziegler[8]) auf 100° erhitztes Butyl-lithium glatt in Buten und Lithiumhydrid zerfällt. Aufklärung über sein indifferentes Verhalten gegenüber Triphenylbor gibt der Gilman-Test. Dieser fällt bei Zugabe von Butyl-lithium zur ätherischen Lösung von Triphenylbor solange negativ aus, bis das Molverhältnis 1 : 1 erreicht ist. Demnach vereinigen sich die beiden Partner zu einer stabilen Komplexverbindung:

$$(C_6H_5)_3B + C_4H_9 \cdot Li = [(C_6H_5)_3B(C_4H_9)]\,Li,$$

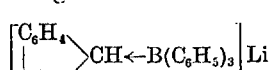
in der die metallorganische Komponente ihre normale Reaktionsfähigkeit eingebüßt hat. Das entstandene *Triphenyl-butyl-bor-lithium* verhält sich also ähnlich dem bereits bekannten *Tetraphenylbor-lithium*[1]). Da die Abspaltung von Lithiumhydrid nur durch die Bindung seines anionischen Wasserstoffs über das vorhandene Elektronendublett an die Oktettlücke am Zentralatom des Triphenylbors ermöglicht wird, kann letzteres Butyl-lithium in der gewünschten Richtung nicht angreifen, da die Achterschale am Bor durch komplexe Vereinigung beider Komponenten zum Triphenyl-butyl-bor-lithium bereits aufgefüllt ist.

Daß demgegenüber die oben beschriebenen metallierten Kohlenwasserstoffe der Metallhydrid-abspaltung fähig sind, ist danach nur so zu erklären, daß diese Verbindungen sich nicht oder nur unvollständig mit Triphenylbor zu dem Komplex:

$$R{-}Li + (C_6H_5)_3B \rightleftarrows [(C_6H_5)_3B{\leftarrow}R]Li$$

vereinigen. Dies wiederum ist verständlich; denn durch Häufung von Substituenten am metallorganisch bindenden Kohlenstoff ist das Bor mit seinem kleinen Atomvolumen sterisch gehindert, sich mit dem sperrigen Kohlenwasserstoff-anion zu verbinden.

Dafür spricht die bei den genannten metallierten Kohlenwasserstoffen gemeinsam gemachte Beobachtung, daß die roten bis gelben Farben der Lösungen bei Zugabe von Triphenylbor z. B. zu V oder VI nicht verschwinden, während das *Fluorenyl-lithium* selbst, dessen 9-Stellung nicht durch Kohlenwasserstoffreste blockiert ist, seine orangegelbe Lösungsfarbe bei Zusatz von Triphenylbor einbüßt und die kristallisierte farblose Einlagerungsverbindung:



liefert. Das 9-Lithium-fluoren ist farbig, da sein metallorganisch bindendes Dublett nach bekannten Vorstellungen an der Mesomerie der aro-

[8]) Fiat Review, Preparative Organic Chemistry, Part II,5 (1948).

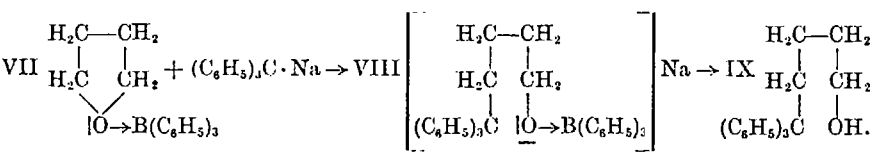
matischen Substituenten beteiligt ist. Im farblosen Einlagerungskomplex hingegen ist dieses Elektronenpaar zur Auffüllung der Oktettlücke am Bor engagiert.

Die hier gebrachten Beobachtungen und Überlegungen führten zu der Vermutung, daß *Triphenyl-methyl-natrium* aus sterischen Gründen nicht in der Lage ist, Triphenylbor komplex einzulagern. In Übereinstimmung damit bleibt die tiefrote Farbe der metallorganischen Verbindung in Äther bei Zugabe von Triphenylbor unverändert. Da weiterhin nach Krause und Polack[2]) aus *Triphenylbor-natrium* und Triphenylmethyl unter Übertritt des Metalls Triphenylbor und Triphenylmethyl-natrium gebildet werden, so ist anzunehmen, daß das Gleichgewicht:

$$(C_6H_5)_3B + (C_6H_5)_3CNa \rightleftarrows [(C_6H_5)_3B{\leftarrow}C(C_6H_5)_3]Na \rightleftarrows [(C_6H_5)_3B^-]Na + (C_6H_5)_3C^+$$

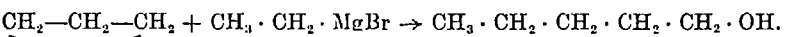
weitgehend nach der Seite des Triphenylbors und Triphenylmethyl-natriums verschoben ist. Beweisend dafür ist die Titration der Lösung mit ätherischem Methanol, das angenähert zu einem Mol durch Triphenylmethyl-natrium und nicht zu einem halben Mol durch Triphenylbor-natrium verbraucht wird. Außerdem läßt sich bei der nachfolgenden Zersetzung mit Wasser das zu erwartende Triphenylmethan zu etwa 80% isolieren, ohne daß hierbei eine vom Natrium-triphenylborhydrid herrührende Wasserstoffentwicklung zu beobachten wäre.

Völlig andersartig verlief die Umsetzung von Triphenylmethyl-natrium mit Triphenylbor in *Tetrahydrofuran* als Lösungsmittel. Die rote Lösungsfarbe blieb zwar bei der Vereinigung der beiden Verbindungen, die unter Erwärmung vonstatten ging, bestehen; aber der Titration mit ätherischem Methanol zufolge sank die angesetzte Menge an der metallorganischen Verbindung rasch auf 10%. Bei der Aufarbeitung wurde neben wenig Triphenylmethan das *5,5,5-Triphenyl-pentanol-(1)* (IX) in einer Ausbeute von 70% erhalten. Die überraschende Bildung des Carbinols läßt sich nur folgendermaßen deuten. Das als Lösungsmittel dienende Tetrahydrofuran ist ein starker Komplexbildner, der sich mit Triphenylbor zu dem Addukt VII vereinigt. Da nach H. Meerwein[3]) in ähnlichen Anlagerungs-komplexen die C-O-Bindung infolge von Polarisationseffekten die reaktiven Eigenschaften einer Esterbindung annehmen kann, addiert sich das Triphenylmethyl-natrium an VII zu VIII, das bei der nachfolgenden Hydrolyse in Triphenyl-pentanol übergeht:



[3]) Vgl. die Polymerisation von Tetrahydrofuran über tertiäre Oxoniumsalze, Angew. Chem. (A) 59, 168 (1947).

Derartige Ringaufspaltungen sind beim *Äthylenoxyd* und seinen Homologen sowie beim *Propylenoxyd* bekannt[10]), wie das folgende Beispiel belegt:

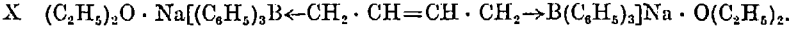


$$CH_2—CH_2—CH_2 + CH_3 \cdot CH_2 \cdot MgBr \rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Es mag sein, daß die Anlagerung der Grignard-Verbindungen hier durch anwesende Magnesiumhalogenide unterstützt wird, die in diesem Falle die Rolle des Triphenylbors übernehmen.

Den Ausgangspunkt zu den hier beschriebenen Komplexverbindungen mit Triphenylbor bildete das Verhalten des *Triphenylbor-natriums* gegenüber Methanol, das hierbei das *Natrium-triphenylborhydrid* lieferte. Triphenylbor-natrium erinnert in seinen Eigenschaften an das *Triphenylmethyl*, das wie jenes ein Einzelelektron am Zentralatom bindet und daher farbig ist, und andererseits an das *Triphenylmethyl-natrium*, mit dem es das elektrische Leitvermögen teilt. Da anscheinend nach Krause und Polack[2]) das Triphenylbor-natrium den Strom noch schlechter als das Triphenylmethyl-natrium leitet, erhebt sich die Frage nach der Bindungsweise des Natriums am Bor. Ist das dem Natriumatom ursprünglich zugehörige Elektron im Sinne einer Ionenbeziehung an das Bor abgegeben oder hat das Natriumion noch einen gewissen Anteil an diesem Elektron? Im letzteren Falle, in dem sich also das Natrium-ion die Rückführung in den metallischen Zustand vorbehalten hat, müßte eine ätherische Lösung des Triphenylbor-natriums etwa die Eigenschaften einer Lösung von Natriummetall in flüssigem Ammoniak entfalten. Für den Metallcharakter spricht die Fähigkeit des Triphenylbor-natriums, sein Alkalimetall an Quecksilber abzugeben.

Der aus diesen Überlegungen sich abzeichnende Leitgedanke (dessen Gültigkeit ausdrücklich dahingestellt sei), daß Triphenylbor-natrium die Eigenschaften einer Lösung von metallischem Natrium in Äther entwickelt, führte dazu, die Polymerisierbarkeit von *Butadien* in diesem Medium zu studieren. Zu diesem Zweck wurde bei —80° ein zehnfacher Überschuß an Butadien in die ätherische Suspension von Triphenylbor-natrium eingeleitet, wobei keine sichtbare Reaktion erfolgte. Bei Raumtemperatur verschwanden die intensiv gelben Kristalle der Natriumverbindung, und man erhielt eine farblose, klare Lösung. Nach dem Verjagen des Äthers verblieben weißglänzende Blättchen, die keine Polymerisationsprodukte des Butadiens enthielten. Der Analyse nach, die im experimentellen Teil näher beschrieben ist, handelt es sich bei dem Rückstand um das Addukt von zwei Molekeln Triphenylbor-natrium an Butadien, dem zusammen mit dem nachgewiesenen Kristalläther die folgende Konstitution zuzuerteilen ist:



$$X \quad (C_2H_5)_2O \cdot Na[(C_6H_5)_3B \leftarrow CH_2 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \rightarrow B(C_6H_5)_3]Na \cdot O(C_2H_5)_2.$$

[10]) F. Runge, „Organometallverbindungen", S. 303 ff. (Stuttgart, 1944).

Offengelassen bleibt dabei, ob es sich bei dem nach der Hydrolyse freiwerdenden und ungesättigten Kohlenwasserstoff um das Buten-(1,2) oder -(2,3) handelt. Ebenso sei dahingestellt, ob sich bei der Anlagerung erst das Dinatrium-buten bildet, das als metallorganische Verbindung von dem Triphenylbor zur Komplexverbindung eingefangen wird, oder ob sich unmittelbar zwei Radikal-anionen des Triphenylbor-natriums an das konjugierte System des Butadiens anlagern, so wie das nach I. B. Conant und B. F. Chow[11]) bereits bei der Vereinigung von *Triphenylmethyl* mit Butadien zum *1,4-Bis-triphenylmethyl-buten-(2)*: $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_3$ bekannt ist.

Im Gegensatz zum Triphenylbor-natrium, das also keine Polymerisation auslöst, vermag das *Triphenylmethyl-natrium* nach K. Ziegler und Mitarbeitern[12]) Butadien zu polymerisieren. Der Chemismus wird von den Autoren so interpretiert, daß sich Triphenylmethyl-natrium zunächst in 1,4- oder 1,2-Stellung an Butadien unter Bildung einer neuen metallorganischen Verbindung XI anlagert, die nun ihrerseits unter Kettenverlängerung neue Butadien-molekeln einfängt. Man sollte nun erwarten, daß *Triphenylbor* diese Polymerisation verhindert, da es zwar Triphenylmethyl-natrium aus sterischen Gründen nicht komplex binden kann, wohl aber XI, das nach Ziegler schneller als jenes die metallorganische Addition weiterführt:

XI $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot Na + (C_6H_5)_3B$

XII $|(C_6H_5)_3C \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \rightarrow B(C_6H_5)_3]Na.$

Das ist in der Tat der Fall. In einem Vergleichsansatz lieferte eine ätherische Lösung von 1 Mol. Triphenylmethyl-natrium und 10 Mol. Butadien unter Erwärmung ein Polymerisat, während der unter gleichen Bedingungen, aber in Gegenwart von Triphenylbor durchgeführte Versuch Butadien nicht zur Polymerisation brachte. Aus dem Äther schied sich in großen farblosen Kristallen der Triphenylbor-Komplex XII aus, der in Wasser unzersetzt löslich ist und beim Ansäuern das *1,1,1-Triphenyl-penten* vom Schmp. 94—95° bildet. Danach vermag also Triphenylbor metallorganisch geleitete Polymerisationen zu inhibieren, so wie Hydrochinon durch Peroxyde ausgelöste Polymerisationen hemmt.[13])

Der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* ist der eine von uns zu Dank verpflichtet.

[11]) Am. Chem. Soc. **55**, 3475 (1933).
[12]) A. **511**, 45 (1934).
[13]) Weitere Versuche auf dieser Basis behalten wir uns vor.

Beschreibung der Versuche

Lithium-triphenylborhydrid

Käufliches *Lithiumhydrid*[14]) wurde in einer Kugelmühle 8 Stdn. lang gemahlen und rasch unter Stickstoff in Portionen zu 2—3 g auf Ampullen verteilt, die man abschmolz. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Zersetzung einer abgewogenen Probe mit Wasser unter Tetralin. Der entwickelte Wasserstoff wurde gemessen und das freigewordene Alkali mit 1-n Salzsäure titriert. Danach hatte das angewandte Lithiumhydrid einen Reinheitsgrad von 92%.

Eine Ampulle mit 3 g *Triphenylbor*[15]) wurde in einem mit Stickstoff gefüllten Schliff-Schlenkrohr (A, Fig. 1) zertrümmert und mit dem 12fachen Überschuß an feingepulvertem *Lithiumhydrid* (1,2 g) vermischt. Das Rohr, dessen obere Öffnung mit einem Glasstopfen verschlossen und dessen seitlicher Ansatz mit der Stickstoffzuleitung verbunden war, wurde unter Rühren in einem Paraffinbad auf 180° erhitzt, bis die zunächst dünnflüssige Schmelze erstarrt ist (bei 180° innerhalb weniger Minuten).

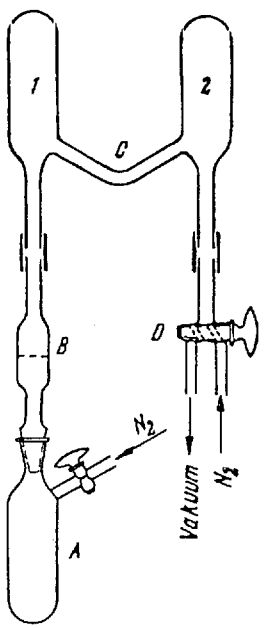


Fig. 1.

Nach dem Erkalten fügte man 25 ccm über Dibiphenylylketon-kalium destilliertes Dioxan hinzu. Das Reaktionsrohr wurde nun mit der Filtriervorrichtung B durch Schliff verbunden und 10 Min. lang auf 120° erhitzt. Die Dämpfe des siedenden Dioxans wärmten auf diese Weise die Fritte B vor, so daß unerwünschtes Auskristallisieren des *Lithium-triphenylborhydrids* auf der Filterplatte beim nachfolgenden Filtrieren vermieden wurde.

Die übrigen Teile der Apparatur verband man nun miteinander in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise, die heiße Lösung goß man durch Neigen des Apparates um 180° in die Filtriervorrichtung und legte sofort bei D ein Vakuum an. Aus der klaren Lösung im Schenkel 1 des Doppel-Schlenkrohres C schieden sich beim Erkalten farblose Kristalle aus. Nach Aufheben des Vakuums durch Einleiten von Stickstoff bei D und nach Entfernen der übrigen Apparateteile wurde das Doppel-Schlenkrohr i. V. abgeschmolzen, die erkaltete gelblich gefärbte Mutterlauge in den Schenkel 2 abgegossen und durch Kühlen von Schenkel 1 das Dioxan dorthin zurückdestilliert. Durch mehrmaliges Lösen in der Wärme, Aus-

[14]) Professor F. Lynen-München und der Firma Röhm & Haas-Philadelphia sei für die freundliche Überlassung des Präparates gedankt.

[15]) Darstellung nach G. Wittig und Mitarbeiter, A. 563, 118 (1949).

kristallisieren und Abgießen der Mutterlauge gewann man rein weiße Kristalle.

Das Doppelrohr wurde nun unter Stickstoff geöffnet, die Mutterlauge ausgegossen und die Hauptmenge des anhaftenden Lösungsmittels durch halbstündiges Evakuieren bei 30° entfernt. Zur weiteren Trocknung der Kristalle gab man in den Schenkel 2 Phosphorpentoxyd und Paraffinschnitzel und schmolz i. V. ab. Nach 24stündigem Stehen wurden die Kristalle in mit Stickstoff gefüllte Ampullen eingeschmolzen. Ausbeute 5,2 g entspr. 61% d. Th.

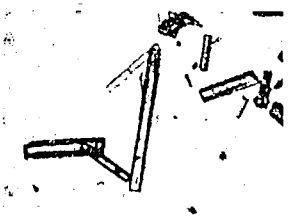


Fig. 2. Lithium-triphenylborhydrid aus Dioxan. 50fache Vergrößerung.

Zur *Analyse* wurde eine abgewogene Menge an *Lithium-triphenylborhydrid* in einer Apparatur zur Bestimmung aktiven *Wasserstoffs* mit überschüssiger 1-n Salzsäure zersetzt, die entwickelte Gasmenge gemessen und anschließend die überschüssige Salzsäure mit 1-n Natronlauge gegen Bromkresolpurpur als Indikator zur Bestimmung des entstandenen *Lithiumhydroxyds* zurücktitriert. Das gleichzeitig freigewordene *Triphenylbor* wurde mit der von G. Wittig und Mitarbeitern[16]) beschriebenen Sublimatmethode bestimmt.

$C_{18}H_{16}BLi + 5\ C_4H_8O_2$ (690,1)	Ber.	C_6H_5	33,5	$H_{(aktiv)}$	0,146	B	1,57	Li 1,00
	Gef.	»	32,4	»	0,142	»	1,57	» 0,98

Bei 6stündig. Trocknen der Kristalle bei 100° i. V. schmolzen diese zunächst zusammen und erstarrten dann zu einer farblosen körnigen Masse. Dabei gaben sie von 5 Mol. Dioxan 3 ab, wie die Analyse zeigte.

$C_{18}H_{16}BLi + 2\ C_4H_8O_2$ (426,0)	Ber.	C_6H_5	54,25	$H_{(aktiv}$	0,236	B	2,54	Li 1,63
	Gef.	»	53,2	»	0,230	»	2,53	» 1,54

Lithium-triphenylborhydrid ist in Äther löslich, schwerer in Dioxan, aus dem es umzukristallisieren ist, und schlecht löslich in Benzol. An der Luft verwittern die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle unter Gasentwicklung.

Reduktionsversuche mit Lithium-triphenylborhydrid

In einem Dreihalskolben wurden 1,26 g (9 mMol) *Benzoylchlorid* und 1,60 g (20 mMol) trocknes Pyridin mit 30 ccm absol. Äther vermischt, wobei eine leichte Trübung auftrat. Hierzu ließ man unter Stickstoff und Rühren eine ätherische Lösung von 12 mMol *Lithium-triphenylborhydrid* in 150 ccm Äther zufließen, wobei ein farbloser Niederschlag entstand. Nach einstündigem Sieden ließ man die Mischung 2 Tage stehen. Der Niederschlag, der sich gut abgesetzt hatte, wurde von der Lösung getrennt, mit Äther gewaschen und bei 70° getrocknet. Es war *Triphenylbor-pyridin*, das nach dem Umkristallisieren aus Essigester feine Nädelchen vom Schmp. 242° bildete und mit einem nach Krause[16]) hergestellten Vergleichspräparat keine Depression im Schmelzpunkt zeigte.

[16]) B. 57, 817 (1924).

Der nach dem Verjagen des Lösungsmittels aus der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand enthielt ebenfalls noch Triphenylbor-pyridin. Dieser Rückstand wurde mit 5 ccm verd. Salzsäure 15 Min. auf 80° erwärmt, und die Zersetzungsprodukte wurden ausgeäthert. Nach dem Ausschütteln mit Natronlauge zur Entfernung des Triphenylbors trocknete man die Lösung mit Natriumsulfat und verjagte den Äther. Die nachfolgende Vakuumdestillation bei 14 mm lieferte ein Öl, das bei 95—105° überging (0,54 g). Bei der Dichtebestimmung wurde der Wert D = 1,04 gefunden, der mit dem Wert D = 1,045 für *Benzylalkohol* innerhalb der Fehlergrenze der Mikromethode übereinstimmt. Zur näheren Charakterisierung wurden einige Tropfen des Öls mit der gleichen Menge Phenylisocyanat 15 Min. im verschlossenen Gläschen auf 140° erhitzt, und das erstarrte Reaktionsprodukt kristallisierte man aus Petroläther um. Das bei 76—77° schmelzende *Phenylurethan* des *Benzylalkohols* zeigte bei der Mischung mit einem Vergleichspräparat denselben Schmp. Ausbeute an Benzylalkohol 55% d. Th.

Bei der Reduktion des Benzoylchlorids war Pyridin zugesetzt worden, um zu verhindern, daß der möglicherweise sich bildende Benzaldehyd durch das freiwerdende Triphenylbor im Sinne der Tschistschenkoschen Reaktion in Benzoesäure-benzylester verwandelt wird. Pyridin sollte das Triphenylbor durch Adduktbildung abfangen. Es zeigte sich, daß die in gleicher Weise in Abwesenheit von Pyridin durchgeführte Reduktion des Benzoylchlorids ebenfalls zum Benzylalkohol führte.

1,4-Dilithium-1,4-dibiphenylen-butan und Triphenylbor

Darstellung von 1,4-Dibiphenylen-butan. Zu einer Lösung von 16,6 g (0,1 Mol) *Fluoren* vom Schmp. 115° in 30 ccm absol. Äther fügt man unter Stickstoff eine ätherische Lösung von 0,1 Mol Phenyl-lithium und läßt die Mischung 3 Stdn. stehen. Zum entstandenen *9-Lithium-fluoren* läßt man im Verlauf von 15 Min. unter Rühren 9,4 g (0,05 Mol) *Äthylenbromid* zutropfen und erhitzt das Ganze noch 20 Min. lang zum Sieden. Das kristallin sich abscheidende *Dibiphenylen-butan* wird abgesaugt und mit Wasser und Äther gewaschen. Schmp. 223,5—224°[17]). Umkristallisation aus Benzol erhöhte den Schmp. nicht mehr. Ausbeute 14,6 g = 82% d. Th.

Umsetzung. Zu einer Suspension von 0,65 g (1,8 mMol) *1,4-Dibiphenylen-butan* in 50 ccm absol. Äther gibt man eine ätherische Lösung von 3,6 mMol Phenyl-lithium und erhitzt die Mischung 3 Stdn. lang auf 100°. Zu dem entstandenen *1,4-Dilithium-1,4-dibiphenylen-butan*, das z. T. in orangefarbenen Kristallen ausgefallen war, fügt man 0,95 g (3,9 mMol) *Triphenylbor* und erhitzt 3 Stdn. lang auf 100°. (Alle Operationen mit metallorganischen Verbindungen werden unter Stickstoff durchgeführt.) Bei Zusatz von Wasser zersetzt sich das gebildete *Lithium-triphenylborhydrid* unter Gasentwicklung. Die abgeschiedenen Kristalle des *1,4-Dibiphenylen-butadiens* schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol bei 357—358°; orangebraune Nädelchen. Mischschmp. mit Vergleichspräparat[18]). Ausbeute 0,55 g.

9-Lithium-9-benzyl-fluoren und Triphenylbor

Darstellung von 9-Benzyl-fluoren. Eine aus 13,3 g (80 mMol) Fluoren und 81 mMol Phenyl-lithium in Äther bereitete Lösung von *9-Lithium-fluoren* wurde allmählich unter Rühren mit 10,1 g (80 mMol) *Benzylchlorid* versetzt und

[17]) W. Wislicenus und W. Mocker, B. 46, 2786 (1913).
[18]) W. Wislicenus, B. 48, 620 (1915).

zum Schluß noch 20 Min. zum Sieden erhitzt. Das nach der Hydrolyse erhaltene *Benzyl-fluoren* schmolz nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 133,5 bis 134°[17]). Ausbeute 10,8 g = 53% d. Th.

Umsetzung. Bei Zugabe von 4,8 mMol Phenyl-lithium in Äther zu einer Suspension von 1,18 g (4,6 mMol) *9-Benzyl-fluoren* in 10 ccm absol. Äther fielen aus der tiefrot gewordenen Lösung die orangebraunen Nädelchen des *9-Lithium-9-benzyl-fluorens* aus. Nach 30minütigem Schütteln setzte man 1,1 g (4,6 mMol) *Triphenylbor* hinzu und ließ die Mischung 4 Tage lang stehen. Die nachfolgende Titration der noch roten Lösung mit 1-m ätherischem Methanol bis zur Entfärbung zeigte, daß nur 35% des angewandten Lithium-benzyl-fluorens umgesetzt waren. Nach dem Zersetzen mit Wasser und dem Ausschütteln mit Natronlauge zur Entfernung des Triphenylbors schieden sich aus der getrockneten und eingeengten Lösung 0,3 g Kristalle des *Benzyl-fluorens* aus. Nach dem Verjagen des Äthers und dem Ausziehen des Rückstandes mit Petroläther gewann man weitere 0,5 g Benzylfluoren.

Das aus dem Petrolätherextrakt gewonnene Öl lieferte beim Verreiben mit Methanol 0,4 g an gelben Kristallen, die noch unscharf zwischen 65—85° schmolzen. Da eine Reinigung des *Benzyl-fluorens* zu verlustreich gewesen wäre, wurde die Verbindung indirekt durch Bromtitration in Chloroform bestimmt. Verbr. 1,05 ccm 1-m Bromlösung entsprechend 23% d. Th. an Benzal-fluoren.

9-Lithium-9-methyl-fluoren und Triphenylbor

Zu einer aus 1,8 g (10 mMol) *9-Methyl-fluoren* vom Schmp. 45—47° und aus 10 mMol Phenyl-lithium in Äther bereiteten weinroten Lösung von *9-Lithium-9-methyl-fluoren* fügte man 2,9 g (12 mMol) *Triphenylbor* hinzu. Nach 4stünd. Erhitzen auf 100° titrierte man die jetzt tiefrote Lösung mit 1-m ätherischem Methanol bis zum Farbumschlag nach gelb, wonach 48% des metallorganischen Reagenzes verbraucht waren. Nach der Aufarbeitung, wie beim Benzyl-fluoren beschrieben, erhielt man 1,1 g gelbliche Kristalle, die nach wiederholtem Ausziehen mit heißem Äthanol und nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 171° schmolzen. *1,3-Dibiphenylen-butan* schmilzt nach Lit.[7]) bei 171—171,5°. Ausbeute 62% d. Th.

$C_{28}H_{22}$ (358,2) Ber. C 93,80 H 6,19 Gef. C 93,67 H 6,04
Mol. Gew. (nach Rast) Gef. 350

9-Lithium-fluoren und Triphenylbor

Eine aus 0,58 g (3,5 mMol) *Fluoren* und 3,5 mMol Phenyl-lithium in Äther bereitete Lösung von *9-Lithium-fluoren* ließ man zu einer Suspension von 0,77 g (3,2 mMol) *Triphenylbor* in 10 ccm absol. Äther zulaufen, wobei die Farbe von orangerot nach zitronengelb umschlug. Nach 4stündigem Schütteln hatte sich das *Triphenyl-fluorenyl-bor-lithium* in farblosen Kristallen am Boden abgesetzt.

n-Butyl-lithium und Triphenylbor

a) In Benzol. Zu einer Lösung von 2,33 g (9,6 mMol) *Triphenylbor* in wenig absol. Benzol ließ man eine benzolische *n-Butyl-lithium*-Lösung solange zutropfen, bis der Gilman-Test auf freies Butyl-lithium positiv ausfiel. Dabei wurden 6,5 ccm einer 1,55-m Lösung, also 10,1 mMol verbraucht. Die Umsetzung erfolgte unter deutlicher Erwärmung und kristalliner Abscheidung des *Triphenyl-butyl-bor-lithiums*.

Nach einstündigem Erhitzen auf 100° verband man das Reaktionsrohr mit einer Gasbürette und öffnete es, ohne daß eine Gasentwicklung erfolgte. Das gleiche Resultat wurde bei 4stündigem Erhitzen auf 130° erzielt, während eine unter gleichen Bedingungen, aber ohne Triphenylbor erhitzte Lösung von Butyllithium in Benzol unter beträchtlicher Gasentwicklung zersetzt wurde.

b) In Äther. Eine Suspension von 2,0 g (8,5 mMol) *Triphenylbor* in 20 ccm absol. Äther wurde solange mit ätherischer *Butyl-lithium*-Lösung versetzt, bis der Gilman-Test positiv ausfiel. Beim Erreichen des Äquivalenzpunktes nach Zugabe von 9,6 ccm einer 0,95-m Lösung (9 mMol) entstanden zwei Schichten. Die untere ölige Schicht erstarrte bei —80° zu einer farblosen kristallinen Masse, die jedoch bei Raumtemperatur wieder flüssig wurde. Nach einstündigem Erhitzen des *Triphenyl-butyl-bor-lithiums* auf 100° konnte beim Öffnen des Rohres kein Überdruck festgestellt werden; im Gegensatz zu dem mit ätherischem Butyllithium allein durchgeführten Ansatz.

Triphenylmethyl-natrium und Triphenylbor

a) In Äther. Man vereinigte eine Lösung von 5,7 mMol *Triphenylmethyl-natrium*[19]) in 60 ccm Äther mit 1,75 g (7,3 mMol) *Triphenylbor* und ließ die Mischung 20 Stdn. stehen, wobei sich die Farbe zu dunkelrot vertiefte. Aus der Titration mit 1-m ätherischem Methanol bis zum Farbumschlag nach gelb folgt, daß 84% Triphenylmethyl-natrium unverändert sind. Nach der Entfernung des Triphenylbors mit Natronlauge und nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand wiederholt mit heißem Äthanol ausgezogen und aus Eisessig umkristallisiert. Das *p-Benzhydryl-tetraphenyl-methan*, das in der gleichen Menge (0,1 g) in der ursprünglichen Triphenylmethyl-natrium-Lösung nachzuweisen war, schmolz bei 219—222°. Aus den alkoholischen Auszügen schieden sich Kristalle ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol bei 88,5—90,5° schmolzen und mit *Triphenylmethan* (Schmp. 91,5°) keine Depression zeigten. Ausbeute 77% d. Th.

b) In Tetrahydrofuran. 65 ccm einer ätherischen Lösung von *Triphenylmethyl-natrium* (8,5 mMol) wurden im Schenkel I eines Doppel-Schlenkrohres vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand wurde in 20 ccm Tetrahydrofuran (über Benzophenon-kalium destilliert) aufgenommen. Im Schenkel II wurden 2,1 g (8,5 mMol) *Triphenylbor* in 20 ccm Tetrahydrofuran gelöst. Nach Abschmelzen des Rohres vereinigte man beide Lösungen, wobei starke Erwärmung, jedoch keine Farbaufhellung zu beobachten war. Der Titration mit 1-m ätherischem Methanol zufolge waren noch 10% des Triphenylmethyl-natriums unverändert. Nach Entfernung der Hauptmenge des Lösungsmittels bei 40° i. V. nahm man den Rest in 75 ccm Äther auf, entfernte das Triphenylbor mit Natronlauge und verjagte den Äther. Aus wenig Methanol erhielt man Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Cyclohexan farblose Nädelchen vom Schmp. 117—118° bildeten. Ausbeute an *5,5,5-Triphenyl-pentanol-(1)* 1,85 g = 69% d. Th.

$C_{23}H_{24}O$ (316,2) Ber. C 87,29 H 7,65 Gef. C 87,01 H 7,66

Butadien und Triphenylbor-natrium

Die ätherische Suspension von etwa 2 mMol *Triphenylbor-natrium*[20]) wurde vom überschüssigen Metall in ein Schlenkrohr dekantiert und auf —80° gekühlt. Bei dieser Temperatur leitete man unter Luftabschluß das aus 3,0 g Bu-

[19]) Organic Syntheses 19, 83 (1939).
[20]) G. Wittig und Mitarb., A. 563, 121 (1949).

tadien-sulfon[21]) entwickelte *Butadien* (~ 25 mMol) ein, das zuvor durch zwei Waschflaschen mit 25proc. Natronlauge und durch ein langes Rohr mit Phosphorpentoxyd geleitet war. Hierbei wurde die gelbe Ätherlösung entfärbt, jedoch nicht die Kristallsuspension des Triphenylbor-natriums. Das verschlossene Rohr wurde nun bei Raumtemperatur kräftig geschüttelt und nach 2 Tagen bei —80° geöffnet. Man goß die jetzt klare, farblose Ätherlösung von Spuren Ungelöstem in ein anderes Rohr und dampfte das überschüssige Butadien und das Lösungsmittel bei 50° i. V. ab, wobei weiße, blättchenförmige Kristalle verblieben. Ausbeute 0,4 g. Eine Probe schmolz an der Luft zu Tröpfchen zusammen, wobei unter dem Mikroskop eine Gasentwicklung zu beobachten war.

Zur Analyse des *1,4-Bis-(triphenylbor)-buten-dinatriums* wurden 0,26 g der bei 50° getrockneten Kristalle mit 4,00 ccm 1-n Schwefelsäure 5 Min. lang gekocht und das dabei entwickelte Gas in Bromwasser bekannten Gehaltes in einer Gaspipette absorbiert. Aus dem zuvor gemessenen Volumen (58 ccm) und dem jodometrisch bestimmten Bromverbrauch errechneten sich 0,0195 g = 0,35 mMol *Buten*. — Zur Bestimmung des *Natriums* wurde die überschüssige Schwefelsäure mit 1-n Natronlauge zurücktitriert. Die Bestimmung des *Bors* erfolgte nach der Sublimatmethode[15]).

$C_{40}H_{36}B_2Na_2 + 2\,C_4H_{10}O$ (732,1) Ber. C_4H_8 7,7 B 3,0 Na 6,3
Gef. » 7,5 » 2,7 » 6,2

Butadien und Triphenylmethyl-natrium in Gegenwart von Triphenylbor

Im Schenkel I (Inhalt 20 ccm) eines Doppel-Schlenkrohres wurden durch Kühlung auf —80° 5,4 g (0,1 Mol) *Butadien* kondensiert. In den nichtgekühlten Schenkel II (Inhalt 300 ccm) gab man 3,3 g (0,0136 Mol) *Triphenylbor* und 125 ccm einer 0,08-m ätherischen Lösung von *Triphenylmethyl-natrium* (0,01 Mol). Nach dem Abschmelzen des Doppelrohres wurde durch vorsichtiges Umschwenken das Triphenylbor in Lösung gebracht, ohne die tiefrote Ätherlösung mit dem flüssigen Butadien in Berührung zu bringen. Nun ließ man dieses unter Schütteln in Anteilen von je 1 ccm in den Schenkel II einlaufen. Dabei war weder eine Erwärmung noch eine Änderung der Farbe zu beobachten, die erst allmählich weinrot wurde. Nach 36stündigem Stehen hatten sich aus der hellrot gewordenen Lösung die derben farblosen Kristalle des *(Triphenyl-pentenyl)-triphenyl-bor-natriums* abgeschieden, die von der Mutterlauge abgetrennt, mit wenig absol. Äther gewaschen und bei 25° i. V. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Ausbeute 2,45 g = 35% d. Th. bez. auf das angew. Triphenylmethyl-natrium. Das Komplexsalz enthält 2 Mol. Kristalläther, wie aus der Analyse folgt.

Zur *Analyse* löste man eine abgewogene Probe (0,421 g) in 15 ccm dest. Wasser und erwärmte die klare Lösung nach Zusatz von 1,00 ccm 1-n Salzsäure 10 Min. lang auf 80°. Zur Bestimmung des *Natriums* wurde die überschüssige Salzsäure mit 1-n Natronlauge zurücktitriert. Man nahm nun in Äther die löslichen Anteile auf und schüttelte das Triphenylbor mit Natronlauge aus, in der nach der Sublimatmethode die *Borsäure* gebildet und bestimmt wurde. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft, wobei farblose Kristalle vom Schmp. 87—92° verblieben. Dieses nahezu reine *Triphenylpenten* gelangte nach dem Trocknen zur Wägung.

$C_{41}H_{36}BNa + 2\,C_4H_{10}O$ (710,2) Ber. $C_{33}H_{42}$ 42 B 1,52 Na 3,24
Gef. » 52 » 1,51 » 3,22

[21]) Prof. O. Bayer-Leverkusen sei für die freundliche Überlassung des Präparates gedankt.

Der zu hohe Wert für das Triphenylpenten (52%) ist darauf zurückzuführen, daß das Rohprodukt zur Wägung gelangte.

1,1,1-Triphenyl-penten wurde zur weiteren Reinigung mehrmals aus Äthanol umkristallisiert und schmolz dann bei 94—95°. Es entfärbt Permanganat in Aceton und Brom in Chloroform.

$C_{23}H_{22}$ (298,2) Ber. C 92,57 H 7,44
Gef. » 92,57 » 7,35

Die ursprüngliche Mutterlauge vom Triphenylpentenyl-triphenylbor-natrium wurde vom Lösungsmittel befreit und zur Zerstörung des noch gelösten Komplexsalzes mit warmer Salzsäure behandelt. Nach dem Aufnehmen in Äther und Durchschütteln mit Natronlauge verblieb ein bewegliches Öl (1,3 g), das keine höher viskosen Anteile enthielt, und aus dem noch 0,2 g Triphenyl-penten isoliert wurden.

Der *Vergleichsansatz* hingegen, der unter gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Triphenylbor zur Reaktion gelangte, erwärmte sich bei der Vereinigung des *Butadiens* mit dem *Triphenylmethyl-natrium* und lieferte nach 36stündigem Stehenlassen ein klebriges, fädenziehendes Polymerisat.

Über Komplexbildung mit Triphenyl-aluminium

Von *Georg Wittig* und *Oskar Bub*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen)

(Eingelaufen am 19. November 1949)

Die überraschend große Stabilität des *Tetraphenyl-bor-lithiums* und anderer bororganischer Komplexverbindungen[1]) lud zu Versuchen ein, komplexe Derivate des *Triphenyl-aluminiums* herzustellen, zumal die zugehörige Muttersubstanz, das *Lithium-aluminiumhydrid*, durch Arbeiten von H. I. Schlesinger[2]) bereits bekannt ist.

Wie Vorversuche von G. Wittig und G. Keicher[3]) zeigten, vereinigt sich auch das *Triphenyl-aluminium* mit Phenyl-lithium in Äther unter Erwärmung des Lösungsmittels zu einer Komplexverbindung, dem *Tetraphenyl-aluminium-lithium* (I):

$$(C_6H_5)_3Al + C_6H_5 \cdot Li = I\,[(C_6H_5)_4Al]Li\ ,$$

wobei das vom Phenyl-anion der lithiumorganischen Verbindung mitgeführte Elektronen-dublett mit dem Aluminium anteilig wird und dessen Sextett zu einer Achterschale auffüllt. I scheidet sich, falls man

[1]) Vgl. die voranstehende Mitteilung.
[2]) A. E. Finholt, A. C. Bond und H. I. Schlesinger, Am. Chem. Soc. 69, 1199 (1947).
[3]) Naturw. 34, 216 (1947).

reines, aus Diphenylquecksilber und Lithium bereitetes Phenyl-lithium anwendet, meist als ein viskoses Öl ab, das nach einiger Zeit in schön ausgebildete Kristalle übergeht. Arbeitet man dagegen mit einer auf dem üblichen Weg aus Brombenzol und Lithium hergestellten Phenyl-lithium-Lösung, die stets Lithiumbromid enthält, so bleibt die Komplexverbindung gelöst und fällt auch bei Abkühlung auf — 80° nicht aus.

Analog wie bei der Synthese von Tetraphenylbor-lithium kann man auch hier bei der Vereinigung von Triphenyl-aluminium mit Phenyl-lithium den Äquivalenzpunkt mit Hilfe des Gilman-Testes ermitteln. Er fällt beim Zutropfen der lithiumorganischen Lösung solange negativ aus, bis das Molverhältnis 1 : 1 erreicht ist; ein überschüssiger Tropfen genügt bereits zum stark positiven Ausfall des Testes.

Das entstandene *Tetraphenyl-aluminium-lithium* läßt sich zweckmäßig in einem Doppel-Schlenkrohr reinigen, wie im experimentellen Teil näher beschrieben ist. Es ist in Äther und auch in Dioxan kaum, dagegen leicht löslich in Tetrahydrofuran. Im Gegensatz zum Tetraphenylbor-lithium wird I von Wasser sehr rasch zersetzt:

$$[(C_6H_5)_4Al]Li + 4\,H_2O = Al(OH)_3 + LiOH + 4\,C_6H_6 .$$

Die analytische Bestimmung des Aluminium- und Lithium-hydroxyds bestätigt, daß in dem vorliegenden Komplex das Aluminium und Lithium im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 vorhanden sind. Außerdem enthalten die Kristalle noch zwei oder drei Molekeln Äther; die genaue Zahl ließ sich mit der bei der angewendeten Analysenmethode erreichbaren Genauigkeit nicht festlegen. Beim Umlösen in Dioxan werden die Kristalle stark voluminös, da sie dem Analysen-Resultat zufolge fünf Molekeln des Solvens in das Kristallgitter einbauen.

Die leichte Hydrolysierbarkeit von I im Gegensatz zur Wasserbeständigkeit des Tetraphenylbor-lithiums ist nur sterisch zu erklären. Da das als Zentralatom fungierende Aluminium ein größeres Atomvolumen als das Bor besitzt, können die zur Zersetzung erforderlichen Hydroxylionen leichter durch die Komplexhülle zum Aluminium vordringen und mit diesem Aluminiumhydroxyd bilden. Eine andere Deutung, daß ein Gleichgewicht zwischen der Komplexverbindung und seinen Addenden vorliegt und die Zersetzung mit Wasser über die leicht hydrolysierbaren metallorganischen Komponenten erfolgt, läßt sich mit Sicherheit ausschließen. Bestünde tatsächlich ein solches Gleichgewicht, dann müßte *Tetraphenyl-aluminium-lithium* über das äußerst reaktionsfähige Phenyl-lithium hinweg mit Ketonen Carbinole, z. B. mit *Benzophenon* Triphenyl-carbinol, bilden. Wie aber der Versuch lehrt, setzt sich der Komplex auch bei tagelangem Stehen mit dem Keton nicht um, das unverändert zurückzugewinnen ist. Aus demselben Grund vermag er auch nicht mit *Benzoesäure-äthylester* zu reagieren.

Bei längerem Erhitzen von I mit *Essigsäure-äthylester* auf 100° erhält man 74% *Acetessigester*, der über sein *1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon* charakterisiert wurde. Aber auch hierbei kann nicht Phenyl-lithium im Spiel sein, da sonst *Acetophenon* entstehen müßte. Wahrscheinlich haben Spuren von Lithiumhydroxyd oder Lithium-alkoholat, die durch Feuchtigkeit oder Alkohol im Äther entstanden sind, die Esterkondensation herbeigeführt. Ein unter gleichen Bedingungen mit *Triphenyl-aluminium* und Essigester[4]) durchgeführter Ansatz lieferte weder Acetessigester noch Acetophenon, sondern neben dem unveränderten Ausgangsester in geringen Mengen *Benzoyl-aceton*, das nur durch Kondensation von spurenweise gebildetem Acetophenon mit Essigester entstanden sein kann.

Das gegenüber Benzoesäureester aggressivere *Benzoylchlorid* hingegen wirkt auf I ein, wobei in 71proc. Ausbeute *Benzophenon* zu erhalten ist; und entsprechend mit *Acetylchlorid* 37% *Acetophenon*. Diese Reaktionsweise läßt sich präparativ dahingehend auswerten, Ketone aus Säurechloriden und metallorganischen Verbindungen über ihre Addukte an Triphenyl-aluminium herzustellen. Auch diese Ketonbildung schließt die Möglichkeit eines Gleichgewichtes zwischen Komplex und seinen Komponenten aus, da sich Phenyl-lithium mit Säurechloriden explosionsartig und meist quantitativ zu den zugehörigen Carbinolen umsetzt.

Da diese Ergebnisse zeigen, daß das sonst so überaus reaktionsfreudige Phenyl-lithium durch Komplexbildung mit Triphenyl-aluminium gezähmt ist, interessierte nun auch das Verhalten von I gegenüber gewissen bromierten Kohlenwasserstoffen. Nach G. Wittig und H. Witt[5]) liefert Phenyl-lithium mit *Benzylbromid* nicht das erwartete Diphenylmethan, sondern über einen Metall-Halogen-Austausch in wenigen Minuten und in guter Ausbeute *Dibenzyl*, entsprechend dem Schema:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Br + C_6H_5 \cdot Li \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Li + C_6H_5 \cdot Br$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Li + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Br \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + LiBr\,.$$

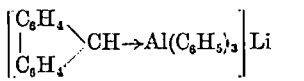
Sowie aber die lithiumorganische Verbindung komplex engagiert ist, erfolgt keine Austauschreaktion; denn auch nach 40tägigem Stehenlassen von I mit Benzylbromid erhält man neben geringen Mengen an *Diphenylmethan* in der Hauptsache unverändertes Benzylbromid zurück. *Äthylendibromid*, das mit Phenyl-lithium über einen Lithium-Brom-Austausch Äthylen entwickelt, reagiert mit I überhaupt nicht.

Aus der Gesamtheit der beschriebenen Versuche folgt mit Sicherheit, daß die Reaktionsweise von *Tetraphenyl-aluminium-lithium* nicht der des Phenyl-lithiums in geringer Konzentration gleichzusetzen ist, die

[4]) Vgl. H. Gilman und K. E. Marple, Rec. 55, 136 (1936).
[5]) B. 74, 1474 (1941).

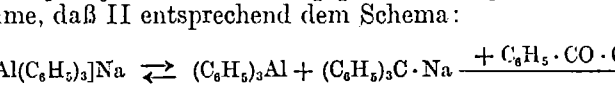
sich im Falle einer Dissoziation des Komplexes ausbilden könnte; vielmehr reagiert die Komplexverbindung, wenn überhaupt, mit seinem Tetraphenyl-aluminium-Anion als Ganzem. Dazu ist der Komplexbereich befähigt, da gewisse Reagenzien bis zum Zentralatom infolge seines gegenüber dem Bor größeren Volumens vorstoßen können. Es erhebt sich daher die Frage, ob aus den gleichen sterischen Ursachen heraus das *Triphenyl-aluminium* komplex mit solchen sperrigen Kohlenwasserstoff-anionen vereinigt werden kann, die dazu mit Triphenylbor nicht befähigt sind.

Zunächst wurde festgestellt, daß sich Triphenyl-aluminium wie das Triphenylbor[1]) mit *9-Lithium-fluoren* zu dem Einlagerungskomplex:



verbinden kann, worauf bereits die Aufhellung der orangeroten Farbe der lithiumorganischen Verbindung beim Zusammengeben der Addenden hinweist. Seine Beständigkeit ist jedoch wesentlich geringer als die des Tetraphenyl-aluminium-lithiums, da er mit Bromiden wie *9-Brom-fluoren* reagiert. Nach dreitägigem Schütteln isoliert man 84% *Dibiphenylen-äthan.*

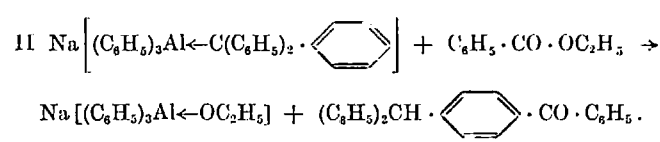
Aber auch *Triphenyl-methyl-natrium* lagert Triphenyl-aluminium komplex ein, während mit Triphenylbor diese Umsetzung ausbleibt. Die tiefrote Farbe der Natriumverbindung geht bei Zugabe von Triphenyl-aluminium in ein hellorange über, und der neue Komplex (II) fällt in Form gelblicher Nädelchen aus. Um bei diesem zu prüfen, ob er in ätherischer Lösung ein Gleichgewichts-System mit seinen Addenden bildet, worauf die noch vorhandene, wenn auch lichte Farbe des Triphenyl-methyl-natriums hinzuweisen scheint, wurde er mit *Benzoylchlorid* umgesetzt. Während Triphenyl-methyl-natrium, wie bereits bekannt[6]), das Säurechlorid nahezu quantitativ in wenigen Minuten in das *β-Benzpinakolin* umwandelt, liefert II nach 3 Stdn. nur 15% des Ketons neben *Triphenylmethan* als Hauptprodukt. Gegen die naheliegende Annahme, daß II entsprechend dem Schema:



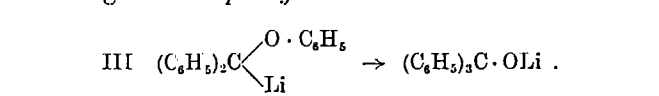
über die natriumorganische Gleichgewichtskomponente reagiert, spricht jedoch eindeutig sein Verhalten gegenüber *Benzoesäure-äthylester.* Dieser setzt sich nämlich mit Triphenyl-methyl-natrium allein, wenn auch langsamer als Benzoylchlorid, ausschließlich zum *β*-Benzpinakolin um[7]), während er mit II nach eintägiger Einwirkungsdauer neben Triphenyl-

[6]) W. Schlenk und E. Marcus, B. 47, 1667 (1914).
[7]) W. Schlenk und R. Ochs, B. 49, 609 (1916).

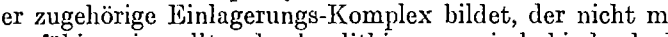
methan zu 28% *p-Benzoyl-triphenyl-methan* liefert. Offenbar kann der Ester zum Unterschied vom Säurechlorid nicht durch die Komplexhülle zu dem mit dem Aluminium anteiligen Elektronendublett des Triphenylmethyl-Anions vordringen und begnügt sich daher mit der Peripherie der Hülle, d. h. er kondensiert sich mit dem Triphenyl-methyl-Rest an einer p-Stelle, wie aus dem folgenden Schema zu ersehen ist:



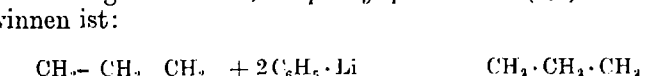
Die Fähigkeit des *Triphenyl-aluminiums*, auch sperrige Kohlenwasserstoffanionen wie das Triphenylmethyl komplex zu addieren, führte zu folgendem Versuch. Entsprechend der Isomerisierbarkeit gewisser metallierter Äther[8]) lagert sich *Lithium-benzhydryl-phenyl-äther* III in einer Lösung von Tetrahydrofuran in 12 Stdn. bei 40° praktisch vollständig zum *Triphenyl-carbinolat* um:



Man setzte nun der tiefroten Lösung von III zu Beginn der Isomerisationsreaktion 1 Mol Triphenyl-aluminium zu; in der Erwartung, daß sich der zugehörige Einlagerungs-Komplex bildet, der nicht mehr umlagerungsfähig sein sollte, da das lithiumorganisch bindende Dublett, das als stark polare „Valenz" die Isomerisation verursacht, jetzt komplex am Aluminium festgelegt ist. Für die Bildung des Einlagerungs-Komplexes schien der rasch erfolgende Farbumschlag nach schmutzigbraun zu sprechen. Doch gewinnt man nach der Hydrolyse weder den erwarteten Benzhydryl-phenyläther nach Triphenyl-carbinol, sondern in etwa 50proc. Ausbeute *5,5-Diphenyl-5-phenoxy-pentanol*-(1) vom Schmp. 81—82°. Seine Struktur (IV) wurde damit bewiesen, daß das Carbinol:



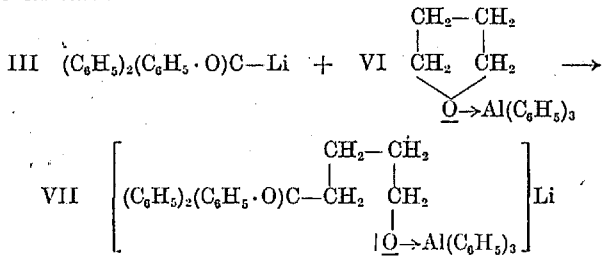
mit Salzsäure unter Abspaltung von *Phenol* in den cyclischen Äther *2,2-Diphenyl-tetrahydropyran* V übergeht, der auf ganz anderem Wege, durch Umsetzung von *δ-Oxy-valerolacton* mit Phenyl-lithium und durch Behandeln des gebildeten *1,1-Diphenyl-pentandiols*-(1,5) mit Salzsäure zu gewinnen ist:



[8]) G. Wittig und W. Happe, A. 557, 205 (1947).

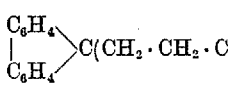
Beide bei 73° schmelzenden Präparate geben bei der Mischprobe keine Depression.

Danach ist der Reaktionsverlauf nur so zu deuten, daß sich *Triphenyl-aluminium* mit dem als Lösungsmittel dienenden *Tetrahydrofuran* zu dem Ätheratkomplex VI vereinigt, worauf die stark positive Wärmetönung beim Lösen der aluminium-organischen Verbindung in Tetrahydrofuran allein hinweist. In derartigen Komplexen wird nach den bekannten Anschauungen von H. Meerwein die C-O-Bindung infolge ihrer Polarisation so aufgelockert, daß die Ätherbindung die Eigenschaften einer Esterbindung gewinnt und daher III zu dem Komplex VII addieren kann:



Die nachfolgende Hydrolyse von VII führt dann zu dem isolierten *Diphenyl-phenoxy-pentanol* (IV).

Weitere Versuche zeigten, daß *Tetrahydrofuran* in Gegenwart von Triphenyl-aluminium auch von *Triphenyl-methyl-natrium* und von *9-Lithium-9-phenyl-fluoren* aufgespalten wird, wobei entsprechend *5,5,5-Triphenyl-pentanol-(1)* und *5-Biphenylen-5-phenyl-pentanol-(1)* entstehen. Weder Triphenylmethyl-natrium noch Triphenyl-aluminium allein vermögen den Ring zu öffnen. Bei der Einwirkung von *9-Lithium-fluoren* auf das Addukt von Tetrahydrofuran und Triphenyl-aluminium bildet sich in 36proc. Ausbeute *9,9-Di-(4-oxy-butyl)-fluoren:*



dessen Zusammensetzung durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und durch Überführung in *9,9-Di-(4-jod-butyl)-fluoren* mittels Jodwasserstoffsäure gesichert wurde. In diesem Falle sind also zwei Oxybutyl-reste, die vom Tetrahydrofuran geliefert werden, mit dem Kohlenwasserstoff-anion verknüpft worden.

Mit *Benzyl-lithium*, *Phenyl-lithium* und *Phenyl-magnesiumbromid*[9]) erfolgt keine Ringsprengung, da diese metallorganischen Verbindungen

[9]) Hierbei wurde beobachtet, daß auch *Phenyl-magnesiumbromid* mit *Triphenyl-aluminium* einen kristallisierten, in Äther schwerlöslichen Komplex bildet. Auch hier kann die Komplexbildung mit Hilfe des Gilman-Testes verfolgt werden.

anscheinend das Tetrahydrofuran aus seiner Bindung an Triphenylaluminium verdrängen und an seiner Stelle nun besonders stabile Komplexverbindungen bilden.

Die Eigenschaft des *Triphenyl-aluminiums*, sich auch mit sperrigen Kohlenwasserstoff-anionen komplex zu vereinigen, erklärt gleichzeitig das Ausbleiben der Metallhydrid-Abspaltung bei metallorganischen Verbindungen, die mit Triphenylbor dazu befähigt sind. Während *1,4-Dilithium-1,1,4,4-tetra-phenyl-butan*[1]) bei der Einwirkung von *Triphenylbor 1,1,4,4-Tetraphenyl-butadien* und *Lithium-triphenyl-borhydrid* bildet, wird auch nach 8stündigem Erhitzen der lithiumorganischen Verbindung mit *Triphenyl-aluminium* auf 100° nach der Hydrolyse ausschließlich *1,1,4,4-Tetraphenyl-butan* zurückerhalten. Das Triphenyl-aluminum, das wie das Triphenylbor eine Oktettlücke am Zentralatom besitzt, kann zum Unterschied von diesem die Lithiumhydrid-Abspaltung nicht herbeiführen, da es in die metallorganische Verbindung eingelagert wird und auf *diese* Weise eine Achterschale auffüllt.

Somit war der Weg, mit Hilfe der Metallhydrid-Abspaltung aus geeigneten metallierten Kohlenwasserstoffen zum *Lithium-triphenyl-aluminiumhydrid* (VIII) zu gelangen, versperrt. Hingegen gelingt es, die anderen bei der Synthese von Lithium-triphenyl-borhydrid erfolgreich angewandten Methoden auf die Darstellung von VIII zu übertragen. Wenn man *Triphenyl-aluminium* mit *Lithiumhydrid* in Dioxan oder Tetrahydrofuran wochenlang schüttelt, dann entstehen entsprechend:

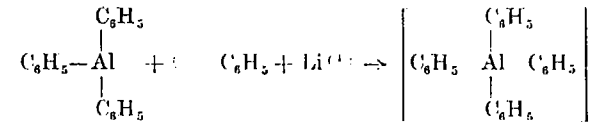
$$(C_6H_5)_3Al + LiH \rightarrow \text{VIII } [(C_6H_5)_3AlH]Li$$

Lösungen von Lithium-triphenyl-aluminiumhydrid, die bereits mit Methanol eine kräftige Wasserstoffentwicklung zeigen. Rasch und bequemer gelangt man zum Ziel, wenn die beiden Addenden miteinander unter den im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen verschmolzen werden. Nach dem Extrahieren mit Äther fällt die gewünschte Verbindung in wohlausgebildeten Kristallen (sechseckige, durchsichtige Blättchen) aus. Die gasanalytische Bestimmung des bei der Hydrolyse entwickelten Wasserstoffs, ferner die Bestimmung des Aluminium- und Lithium-hydroxyds zeigen, daß der Hydrid-komplex die erwartete Zusammensetzung besitzt.

Zur Theorie der metallorganischen Addition

Eine kritische Betrachtung der bisherigen Beobachtungen läßt die Vermutung aufkommen, daß die Reaktionsbereitschaft der beiden metallorganischen Verbindungen *Triphenyl-aluminium* und *Phenyl-lithium* keine gemeinsame Basis hat. Die elektronentheoretische Formu-

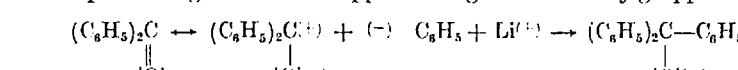
lierung der Bildung von *Tetraphenyl-aluminium-lithium* aus diesen beiden Komponenten:



zeigt, daß die treibenden Kräfte zu ihrer Vereinigung ganz verschiedenen Ursachen entspringen. Zwar ist beiden Addenden gemeinsam die metallorganische Bindung; aber deren Wirkungsweise ist grundverschieden. Die Komplexbildung wird nur so ermöglicht, daß das Kohlenwasserstoffanion des Phenyl-lithiums sein freies Elektronendublett zur Verfügung stellt und das Triphenyl-aluminium es an sein Zentralatom bindet, das vorher eine Oktettlücke besaß. Jenes übernimmt also bei der metallorganischen Addition die Rolle des Dublett-donators und dieses die des Dublett-acceptors.

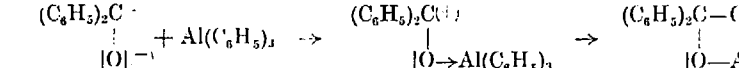
Es liegt daher die Annahme nahe, daß die beiden metallorganischen Verbindungen auch bei anderen Additionsreaktionen diese grundsätzlich verschiedenartige Funktionsbereitschaft entwickeln, obwohl die Produkte der Umsetzung die gleichen sind. So entsteht sowohl aus Triphenyl-alumimium[10]) wie aus Phenyl-lithium mit *Benzophenon* das Triphenylcarbinol; aber die Wege dahin sind verschieden, wie darzulegen ist.

Von den beiden mesomeren Grenzstrukturen des Benzophenons ist die mit der polar aufgerichteten Doppelbindung der Carbonylgruppe die reaktive:



Denn diese besitzt am Kohlenstoffatom eine Oktettlücke, in die sich nun das Dublett des Phenyl-anions einschieben kann, wobei eine Achterschale ausgebildet wird. Der Angriff des Phenyl-lithiums richtet sich also gegen das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe.

Anders liegen die Verhältnisse beim Triphenyl-aluminium, das selbst eine Oktettlücke hat, die es zu ergänzen bestrebt ist. Die Tendenz dazu ist bei dieser Verbindung stärker ausgeprägt als beim Benzophenon, worauf schon die Komplexbildung mit Äthern hinweist, die z. T. wie Trialkyl-aluminium-ätherate unzersetzt destillieren. So wie ein Dublett am Sauerstoffatom des Äthers die Bindung zum Aluminium unter Entstehung des stabilen Ätherates vermittelt, wird auch der Carbonyl-sauerstoff der polaren Grenzform des Benzophenons zunächst ein Dublett in die Elektronenlücke am Aluminium einschieben, wobei folgendes Addukt entsteht:



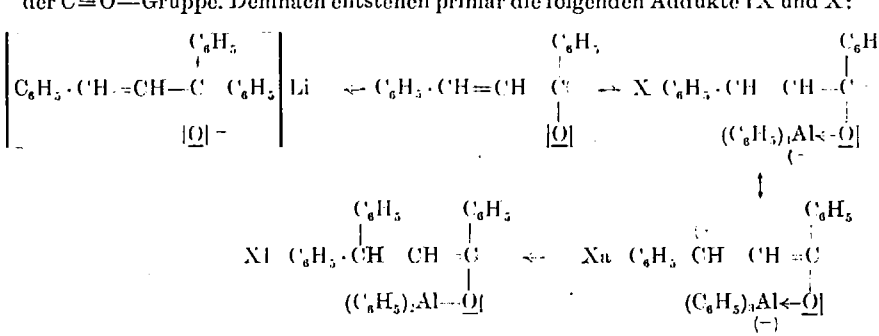
das durch Abwanderung eines Phenyl-anions zum benachbarten Kohlenstoff in das Triphenyl-carbinolat übergeht. Während die Komplexbildung nach allen

[10]) Vgl. H. Gilman und K. E. Marple, l. c.

Erfahrungen augenblicklich erfolgt, ist die Phenylverschiebung die zeitbestimmende Reaktion des Triphenyl-aluminiums, das sich wesentlich langsamer als Phenyl-lithium mit dem Keton umsetzt. Hiernach greift also das Triphenyl-aluminium primär am Sauerstoff der Carbonylgruppe an.

Die hier skizzierte verschiedenartige Reaktionsweise der beiden metallorganischen Verbindungen macht nun auch erklärlich, daß sie mit gewissen ungesättigten Ketonen je zwei Produkte liefern. So addieren sich Phenyl-lithium und Phenyl-natrium an *Benzal-acetophenon* nach Arbeiten von E. P. Kohler[11]), A. Lüttringhaus[12]) und H. Gilman[13]) überwiegend in 1,2-Stellung, wobei *Diphenyl-styryl-carbinol* entsteht, während die Phenylderivate des Aluminiums, Berylliums, Magnesiums und Zinks ausschließlich die 1,4-Anlagerung bevorzugen, wobei *Diphenyl-propiophenon* gebildet wird. Die genannten Autoren deuten den wechselnden Reaktionsablauf mit sterischen Momenten, die sicherlich dann mitsprechen, wenn ein und dieselbe Grignard-Verbindung an *verschiedene* ungesättigte Carbonylverbindungen bald in 1,2- und bald in 1,4-Stellung addiert wird[14]). Aber diese Interpretationsweise versagt bei der 1,2- und 1,4-Addition der aufgeführten metallorganischen Verbindungen an *ein und dasselbe* ungesättigte Keton.

Hier liefert nun die oben auseinandergesetzte verschiedenartige Wirkungsweise der metallorganischen Verbindungen den Schlüssel zum Verständnis. Sowohl das Phenyl-lithium wie das Triphenyl-aluminium werden bei ihrer Umsetzung mit Benzal-acetophenon zunächst die Carbonylgruppe angreifen; nur ist der Angriffspunkt für jenes das Kohlenstoffatom und für dieses der Sauerstoff der C=O—Gruppe. Demnach entstehen primär die folgenden Addukte IX und X:

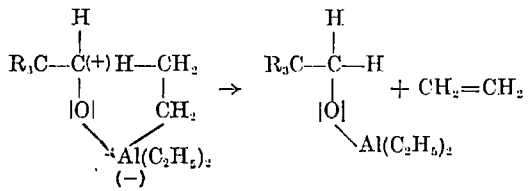


Von den beiden mesomeren Formen X und Xa des Komplexes wird Xa bevorzugt reagieren können, da das abwandernde Phenyl am Aluminium über eine Fünfring-Konstellation hinweg die „Tuchfühlung" mit dem 4-Kohlenstoffatom aufnehmen kann; es gelangt in seine unmittelbare Nachbarschaft und wird sich daher mit ihm und nicht mit dem 2-Kohlenstoffatom verbinden. Daher vermag auch Triphenyl-aluminium mit Benzal-acetophenon rasch zu reagieren, während es sich mit Benzophenon äußerst träge umsetzt. Hierbei entsteht das Enolat XI, das bei

[11]) Am. Chem. Soc. **55**, 1073 (1933).
[12]) A. Lüttringhaus und K. Scholtis, A. **557**, 70 (1947).
[13]) H. Gilman und R. H. Kirby, Am. Chem. Soc. **63**, 2048 (1941).
[14]) F. Runge, Organometallverbindungen, S. 408 ff. (Stuttgart, 1944).

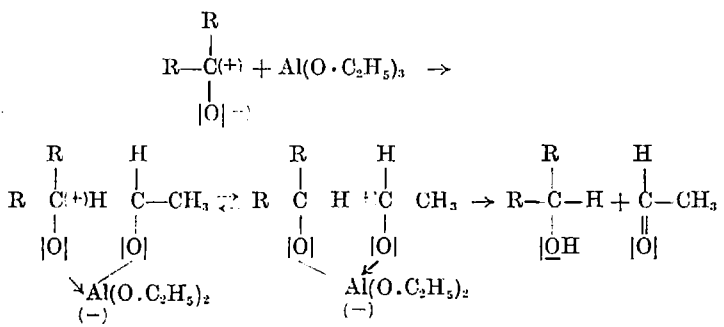
der nachfolgenden Hydrolyse in *Diphenyl-propiophenon* übergeht, während das Phenyl-lithium-Addukt IX bei der Zersetzung mit Wasser das *Diphenyl-styryl-carbinol* liefert.

Wie das Triphenyl-aluminium werden allgemein metallorganische Verbindungen mit komplexbildenden Zentralatomen wie Beryllium, Magnesium und Zink über ihre Sauerstoffaddukte mit Carbonylverbindungen die 1,4-Anlagerung bevorzugen, sofern nicht sterische Momente wie bei ungesättigten Aldehyden die Abwanderung des Kohlenwasserstoff-anions zum 2-Atom begünstigen. Für eine primäre Komplexbildung im Sinne von X und Xa spricht auch die von uns beobachtete Rotfärbung, die vorübergehend bei der Einwirkung von Triphenyl-aluminium auf Benzal-acetophenon auftritt. Eine derartige Halochromie wurde von P. Pfeiffer[15]) und Mitarbeitern bei der Anlagerung von Metallhalogeniden an ungesättigte Ketone schon früher festgestellt. H. Meerwein[16]) hat die intensiven Färbungen, die beim Vermischen von gewissen Aldehyden und Ketonen mit *Triäthyl-aluminium* auftreten, und die Reduktion der Carbonyl-verbindungen unter diesen Bedingungen ebenfalls auf der Basis von intermediär sich bildenden Molekülverbindungen gedeutet. Elektronentheoretisch wäre die Reduktion eines Aldehydes mit Triäthyl-aluminium im Sinne des folgenden Schemas zu deuten:



Auch hier ermöglicht die räumliche Nachbarschaft reagierender Gruppen den Übertritt eines anionischen Wasserstoffatoms von einem Kohlenstoffatom zum anderen, wobei ein Alkoholat und Äthylen gebildet werden[17]).

In diesem Zusammenhang sei auch auf die Reduktion von Aldehyden und Ketonen nach H. Meerwein und W. Ponndorf und auf die Oxydation von Alkoholen nach R. V. Oppenauer hingewiesen. Auch bei diesen Prozessen bilden sich zunächst Anlagerungskomplexe zwischen Aluminium-alkoholat und einer Carbonylverbindung, die den Platzwechsel von anionischem Wasserstoff gestatten:



[15]) A. **383**, 92 (1911).

[16]) Journ. prakt. Chem. (2) **147**, 229 (1937).

[17]) Die unterschiedliche Reaktionsweise von Phenyl-lithium und Phenyl-magnesium-bromid gegenüber *Naphthalsäure-anhydrid* wurde bereits von G. Wittig und W. Wiemer, B. **64**, 2405 (1931) im Sinne der hier gebrachten Vorstellungen interpretiert.

Zwischen den hier geschilderten grundsätzlich verschiedenen Reaktionsweisen des Triphenyl-aluminiums und Phenyl-lithiums wird es für metallorganische Verbindungen mit anderen Zentralatomen Übergänge geben, deren Charakter von der komplexbildenden Kraft des Metalls bestimmt wird. Aber allen Verschiebungen von Liganden gemeinsam ist die *negative* Ladung, die sie tragen. Da das den beweglichen Substituenten aufnehmende Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe ein Sextett besitzt und daher positiv aufgeladen ist, kann auch der Wasserstoff nur anionisch, d. h. mitsamt seinem bindenden Dublett abgegeben und in die Oktettlücke am Kohlenstoffatom eingeschoben werden.

Beschreibung der Versuche

Tetraphenyl-alumium-lithium

1,52 g (0,006 Mol) *Triphenyl-aluminium*, das nach H. Gilman und K. E. Marple[4]) aus Diphenyl-quecksilber und Aluminium bereitet war und in Ampullen aufbewahrt wurde, schlämmte man in dem einen Schenkel eines Doppel-Schlenkrohres mit wenig absol. Äther auf. Da das Zertrümmern der Ampullen im Rohr wegen der Härte des Triphenyl-aluminiums schwierig ist, wurde auf das Rohr ein großer zylinderförmiger Trichter aufgesetzt und in diesem unter lebhaftem Durchleiten von Stickstoff die Ampulle mit einer kleinen Flachzange zerdrückt. Die nicht hinuntergefallenen Reste spülte man mit absol. Äther in das Schlenkrohr hinein. Hierauf ließ man eine ätherische Lösung von *Phenyl-lithium*, das aus Diphenyl-quecksilber und metallischem Lithium entsprechend den Angaben von W. Schlenk und J. Holtz[18]) hergestellt war, zutropfen, bis der Gilman-Test positiv ausfiel. Dabei wurden 5,5 ccm der 1,2-n Lösung verbraucht (0,0066 Mol). Bei einigen Ansätzen bildeten sich unter Erwärmung der Lösung zwei Schichten, oben eine ätherische und unten eine ölige, die zumeist beim Stehenlassen über Nacht oder schneller bei Abkühlung auf —70° strahlig kristallin erstarrte. Bei anderen Ansätzen fiel das gebildete *Tetraphenyl-aluminium-lithium* sofort bei Zugabe der Phenyl-lithium-Lösung feinkristallin aus.

Zur *Reinigung* wurde der kristalline Niederschlag von den Glassplittern weg in den anderen Schenkel des Doppelrohres hinübergeschwenkt. Die Mutterlauge goß man so weit als möglich in den ersten Schenkel zurück. Aus diesem destillierte man im Wasserbad Äther in das andere Rohr hinüber, das in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung eingestellt war. Die Kristalle wurden durch kräftiges Umschütteln und Erwärmen in Wasser mit dem Äther ausgewaschen. Nach dem Absitzenlassen wurde die Mutterlauge wieder in den ersten Schenkel zurückgegossen und der ganze Vorgang in der geschilderten Weise sechsmal wiederholt. Zum Schluß blieb ein rein weißes Kristallpulver zurück. Nun öffnete man das Rohr über den Kristallen unter Stickstoff und sprengte das andere Rohr mit der Lösung an der Verbindungsröhre ab. Nach dem Abschmelzen der Absprengstelle wurde an die andere Öffnung Vakuum angelegt und der Niederschlag 20 Min. lang bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Dann ließ man wieder Stickstoff einströmen und schmolz das Rohr abermals ab.

Zur *Analyse* wurde das Rohr genau gewogen, unter Stickstoff geöffnet und der Komplex unter Eiskühlung vorsichtig mit Wasser zersetzt. Hierauf fügte man soviel einer gemessenen Menge an 1-n Salzsäure hinzu, daß sich das Aluminium-

[18]) B. 50, 262 (1917).

hydroxyd eben auflöste, und titrierte zur Bestimmung des *Lithiumhydroxyds* den Überschuß mit 1-n Natronlauge gegen Phenol-phthalein zurück. Der Inhalt des Rohres wurde dann quantitativ in ein Becherglas gespült und das *Aluminium* durch Fällung mit Ammoniak und durch Auswägen als Aluminiumoxyd bestimmt. Zur Bestimmung der Einwaage wurden dann das leere Rohr und die Glasreste genau zurückgewogen.

$C_{24}H_{20}AlLi + 2\,C_4H_{10}O$ (490,2)	Ber.	Li 1,41 Al 5,50
$C_{24}H_{20}AlLi + 3\,C_4H_{10}O$ (564,3)	Ber.	» 1,23 » 4,78
	Gef.	» 1,30 » 4,95.

In einem zweiten Ansatz wurde zur Reinigung des *Tetraphenyl-aluminium-lithiums* die überstehende ätherische Lösung von den Kristallen in den anderen Schenkel des Doppel-Schlenkrohres abgegossen und nach dem Öffnen des Rohres entfernt. Hierauf destillierte man *Tetrahydrofuran*, das über Benzophenonkalium gereinigt war, direkt auf die Kristalle (alle Operationen unter Stickstoff), die sich dabei unter Erwärmung auflösten. Die etwas trübe Lösung ließ man absitzen und dekantierte sie in das andere Rohr. Aus dieser klaren Lösung kristallisierte auch bei —50° nichts aus. Daher wurde das Lösungsmittel weitgehend in den ersten Schenkel zurückdestilliert und der Rückstand bei —80° zur Kristallisation gebracht. Nach dem Ersatz des Tetrahydrofurans durch Äther wurden die Kristalle in der oben beschriebenen Weise gereinigt und schließlich i. V. im Wasserbad getrocknet. Bei 60° begann sich die Kristallmasse aufzublähen und schmolz dann bei 70—80° unter heftigem Schäumen zusammen. Danach trocknete man sie noch 15 Min. bei 100°. Die *Analyse* dieses Präparates wurde wie oben beschrieben durchgeführt.

$C_{24}H_{20}AlLi + C_4H_8O$ (414,1)	Ber.	Li 1,68 Al 6,51
	Gef.	» 1,53 » 6,42

Zu den in einem dritten Ansatz hergestellten Kristallen wurde statt Tetrahydrofuran absol. *Dioxan* gefügt. Die Kristalle wurden hierbei wesentlich voluminöser, gingen aber auch beim Erhitzen nur in Spuren in Lösung. Es wurde daher der Komplex in der beim ersten Ansatz beschriebenen Weise durch mehrmaliges Auswaschen, Dekantieren und Zurückdestillieren des Dioxans gereinigt und schließlich i. V. 45 Min. lang bei 40—50° getrocknet.

$C_{24}H_{20}AlLi + 5\,C_4H_8O_2$ (782,4)	Ber.	Li 0,89 Al 3,45
	Gef.	» 0,90 » 3,53

Umsetzungen des Tetraphenyl-aluminium-lithiums

Mit Essigsäure-äthylester. 6 mMol *Tetraphenyl-aluminium-lithium* lösten sich in 20 mMol *Essigester* unter leichter Erwärmung auf. Nach 20stündigem Erhitzen auf 100° und nach der Zersetzung mit Wasser wurde der ätherische Extrakt von den leichtflüchtigen Bestandteilen durch Destillation befreit. Bei der nachfolgenden fraktionierten Destillation bei 13 Torr. gewann man als einziges Produkt 0,6 g des bei 73° siedenden *Acetessigsäure-esters*, von dem eine Probe mit Phenylhydrazin in das *1-Phenyl-3-methylpyrazolon* vom Schmp. 127° verwandelt wurde (Mischprobe). Ausbeute an Acetessigester 74% d. Th. bezogen auf die Komplexverbindung.

Der zum Vergleich mit 1,5 g *Triphenyl-aluminium* und 1,6 g Essigester durchgeführte Ansatz lieferte nach 20stündigem Erhitzen auf 100° und nach der gleichen Aufarbeitung wie oben unveränderten Essigester zurück. Aus der nach dem Ausäthern gewonnenen salzsauren wäßrigen Schicht kristallisierten nach einiger Zeit geringe Mengen von Kristallnadeln vom Schmp. 56—57°, die mit reinem *Benzoylaceton* vom Schmp. 59° keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

Mit Acetylchlorid. Zu 4,6 mMol des Komplexsalzes in Äther fügte man 0,4 g (5 mMol) Acetylchlorid, wobei sich unter Aufsieden ein farbloser Niederschlag abschied. Nach 3 Tagen zersetzte man die dunkelrote Lösung mit Wasser und gewann 0,2 g des bei 90—95° bei 13 Torr. siedenden *Acetophenons*, dessen *Phenylhydrazon* bei 101—102° schmolz (Mischprobe).

Mit Benzoylchlorid. Bei Zugabe von 0,84 g Benzoylchlorid (6 mMol) zu 5,9 mMol des Komplexsalzes trat eine Erwärmung auf. Die übliche Aufarbeitung führte zu einem Öl, das bei 165—170° bei 14 Torr. aufgefangen wurde, und beim Animpfen mit reinem *Benzophenon* erstarrte. Schmp. (aus Alkohol) 46,5—47° und Mischprobe. Ausbeute 71% d. Th. bezogen auf das Komplexsalz.

Mit Benzylbromid. Eine Mischung von 7,3 mMol der Komplexverbindung mit 1,4 g (8 mMol) *Benzylbromid* ließ man 40 Tage lang stehen. Nach der Aufarbeitung gingen bei 85—90° bei 15 Torr. 0,85 g Benzylbromid über. Die nachfolgende Fraktion bei 125—130° erstarrte zu langen Nadeln vom Schmp. 23—24°. Mischprobe mit reinem *Diphenylmethan* vom Schmp. 26°.

Benzal-acetophenon mit Triphenyl-aluminium

Bei der Vermischung von 2,1 g (8 mMol) *Triphenyl-aluminium* in 20 ccm Äther mit 1,66 g (8 mMol) Benzal-acetophenon wurde eine starke Erwärmung und das vorübergehende Auftreten einer intensiv orangeroten Farbe beobachtet. Nach 8stündigem Schütteln hatte sich aus der nur schwach orange gefärbten Lösung ein feiner weißer Niederschlag abgeschieden, der nach dem Hydrolysieren und Umkristallisieren aus Äthanol bei 92—93° schmolz. Mischprobe mit *Diphenylpropiophenon* vom Schmp. 96° keine Depression. Ausbeute 66% d. Th.

9-Lithium-fluoren und Triphenyl-aluminium

Zu 2,18 g (8,4 mMol) in wenig Äther suspendiertem *Triphenyl-aluminium* ließ man eine aus Fluoren vom Schmp. 113—115° und der äquival. Menge Phenyllithium bereitete Lösung von 8,5 mMol *Fluorenyl-lithium* in 20 ccm Äther allmählich zutropfen. Zunächst verschwand die orangerote Farbe der lithiumorganischen Verbindung, dann bildeten sich zwei Schichten, die zum Schluß wieder verschwanden. Die klare Lösung war jetzt schwach orangefarben. Aus dieser Lösung des entstandenen *Triphenyl-fluorenyl-aluminium-lithiums* wurden auch nach 15stündigem Erhitzen auf 100° und nach der Hydrolyse 6,5 mMol *Fluoren* vom Schmp. 112—113° zurückgewonnen.

Umsetzung mit 9-Brom-fluoren. Zu einer aus 7,6 mMol Triphenyl-aluminium und 7,6 mMol 9-Lithium-fluoren bereiteten Lösung der Komplexverbindung gab man 1,87 g (7,6 mMol) *9-Brom-fluoren*, wobei sich die Mischung schwach erwärmte. Nach 3tägigem Schütteln zersetzte man die Lösung mit Wasser, saugte die abgeschiedenen Kristalle ab und kristallisierte diese aus Benzol um. Das bei 239—240° schmelzende *Dibiphenylen-äthan* zeigte bei der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 241° keine Depression. Ausbeute 2,1 g = 84% d. Th.

Triphenyl-methyl-natrium und Triphenyl-aluminium

0,4 g (1,5 mMol) *Triphenyl-aluminium* versetzte man mit 1,5 mMol einer ätherischen Lösung von *Triphenyl-methyl-natrium*, das nach W. B. Renfrow und C. R. Hauser[19]) hergestellt war, in kleinen Anteilen. Unter Farbaufhellung begannen nach Zugabe etwa der Hälfte der Lösung lichtorangefarbene Kristall-

[19]) Org. Synthesis, **19**, 83 (1939).

nädelchen des *Triphenyl-trityl-aluminium-natriums* auszufallen. Zum Schluß war die Lösung über dem voluminösen Kristallbrei hellorange. Die Hydrolyse eines Ansatzes lieferte 0,3 g *Triphenylmethan* vom Schmp. 90—91° zurück.

Umsetzung mit Benzoesäure-äthylester. Eine Mischung von 5 mMol der Komplexverbindung mit 15 mMol (2,25 g) *Benzoesäure-äthylester* in Äther wurde 24 Std. geschüttelt, wobei der kristallisierte Komplex allmählich in Lösung ging und die Lösung eine dunkelrote Farbe annahm. Nach der Hydrolyse schieden sich beim Einengen des ätherischen Extraktes 0,48 g (1,4 mMol) *p-Benzoyl-triphenylmethan* aus, das bei 148—150° schmolz und nach dem Wiedererstarren den Schmp. 161—162° besaß. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmolz es bei 163° und zeigte in Mischung mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 164° keine Depression. Die ätherische Mutterlauge hinterließ nach dem Verjagen des Benzoesäure-äthylesters i. V. einen schmierigen Rückstand, der beim Verreiben mit Äthanol kristallin wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man 0,3 g *Triphenylmethan* vom Schmp. 89—91° (Mischprobe).

Ein Vergleichsansatz mit *Triphenyl-methyl-natrium* allein entfärbte sich nach Zugabe von *Benzoesäure-äthylester* im Verlauf einer halben Std. und lieferte *β-Benzpinakolin* vom Schmp. 179° (aus Äthanol)[7]).

Umsetzung mit Benzoyl-chlorid. Zu 4,4 mMol der Komplexverbindung gab man 0,7 g (25 mMol) *Benzoylchlorid*, ohne daß eine Erwärmung auftrat. Nach 3stündigem Schütteln hatte sich der Komplex zum großen Teil aufgelöst und die Lösung war dunkelrot geworden. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Salzsäure wurde die Ätherlösung zur Entfernung des noch vorhandenen Säurechlorids mit Natronlauge durchgeschüttelt. Der schmierige Ätherrückstand wurde mit Petroläther aufgenommen und das entstehende Kristallisat aus Äthanol umgelöst. Das *β-Benzpinakolin* vom Schmp. 179—180° zeigte keine Depression bei der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 180°. Ausbeute 0,2 g = 15% d. Th. bezogen auf den Komplex. Aus der Petroläther-Mutterlauge erhielt man nach Verjagen des Solvens und dem Umkristallisieren aus Äthanol 0,4 g *Triphenylmethan* vom Schmp. 90—91° (Mischprobe).

Diphenyl-phenoxy-methyl-lithium und Triphenyl-aluminium

Nach den Angaben von G. Wittig und W. Happe[8]) wurde aus 19,5 g *Benzpinakon-diphenyläther* und 10 g Lithiumschnitzeln in 300 ccm absol. Tetrahydrofuran eine Lösung von *Diphenyl-phenoxy-methyl-lithium* bereitet, die man in eine Vorratsbürette unter Stickstoff überführte. Zur Prüfung auf Vollständigkeit der Umsetzung wurden 20 ccm davon mit Methanol zersetzt. Man erhielt 1,1 g nahezu reinen *Benzhydryl-phenyl-äther* vom Schmp. 51—52°; Ausbeute 84% d. Th.

20 ccm dieser Lösung (5 mMol) ließ man zu 1,3 g (5 mMol) *Triphenyl-aluminium* zulaufen, wobei unter Erwärmung der Mischung die Farbe sofort von tiefrot nach olivbraun umschlug. Nach 30minütigem Erwärmen auf 40° zersetzte man den Rohrinhalt mit Wasser und verjagte i. V. bei 50—60° die Lösungsmittel. Den Rückstand nahm man unter Zusatz von verd. Salzsäure in Äther auf, schüttelte den Ätherauszug mit verd. Sodalösung und destillierte nach dem Trocknen über Calciumchlorid das Lösungsmittel ab. Der Rückstand kristallisierte nach dem Versetzen mit Petroläther in runden Kristalldrusen aus (0,8—0,9 g), die bei 79—81° schmolzen. Das *5,5-Diphenyl-5-phenoxy-pentanol-(1)* schmolz nach dem Umlösen aus Cyclohexan bei 81—82°. Ausbeute auch bei in gleicher Weise bei 40°, aber über 5 und 12 Stdn. durchgeführten Ansätzen 48—55% d. Th.

$C_{23}H_{24}O_2$ (332,2) Ber. C 83,08 H 7,28
Gef. » 83,36 » 7,02; Mol. Gew. 319

Zerewitinow-Probe positiv, gelbe Halochromie mit conc. Schwefelsäure.

Beim 10minütigen Erwärmen einer Probe in conc. Salzsäure geht das Pentanol in ein braunes Öl über, das in Äther aufgenommen und mit Natronlauge durchgeschüttelt wurde. Im alkalischen Waschwasser wurde nach dem Ansäuern *Phenol* durch Überführung in *2,4,6-Tribrom-phenol* vom Schmp. 92—93° mit Bromwasser nachgewiesen. Das nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Öl erstarrte beim Verreiben mit Methanol zu farblosen Kristallen, die nach dem Umlösen aus wenig Methanol bei 72—73° schmolzen. Die Mischprobe mit dem unten dargestellten *2,2-Diphenyl-tetrahydropyran* vom Schmp. 73° ergab keine Depression.

$C_{17}H_{18}O$ (238,2) Ber. C 85,64 H 7,62
Gef. » 85,72 » 7,79

Zerewitinow-Probe negativ, keine Entfärbung mit Brom in Chloroform, gelbe Halochromie in conc. Schwefelsäure.

Synthese von 2,2-Diphenyl-tetrahydropyran

1,1-Diphenyl-pentandiol-(1,5). 1 g (10 mMol) polymeres *δ-Oxy-valerolacton*[20]) (Schmp. 53—55°) löste man im Schlenkrohr in 20 ccm warmem Benzol und ließ hierzu 20 mMol einer ätherischen Phenyl-lithium-Lösung zulaufen. Nach dem Erhitzen auf 50—60°, 5 Std. lang, goß man das Reaktionsprodukt in Wasser, hob die ätherische Schicht ab und vertrieb den Äther. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Äther-Petroläther erhielt man das *1,1-Diphenyl-pentandiol-(1,5)* in Form stäbchenförmiger Kristalle, die bei 80—81° schmolzen.

$C_{17}H_{20}O_2$ (256,2) Ber. C 79,63 H 7,87
Gef. » 80,10 » 7,85

Ringschluß. 0,5 g *1,1-Diphenyl-pentandiol-(1,5)* behandelte man 10 Min. lang mit siedender conc. Salzsäure. Das Reaktionsprodukt wurde auf Ton abgepreßt und aus wenig Methanol umkristallisiert. Schmp. 73°. Ausbeute 0,4 g.

$C_{17}H_{18}O$ (238,2) Ber. C 85,64 H 7,62
Gef. » 85,39 » 7,81

Triphenyl-methyl-natrium und Triphenyl-aluminium in Tetrahydrofuran

In das eine Rohr eines Doppel-Schlenkrohres gab man 5,6 mMol *Triphenyl-methyl-natrium* in Äther[19]), destillierte das Lösungsmittel in den anderen mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlten Schenkel ab und goß den Äther ab. In diesen Schenkel fügte man 1,24 g (4,7 mMol) *Triphenyl-aluminium*, das in etwa 20 ccm hineindestilliertem absol. Tetrahydrofuran gelöst wurde. Den Inhalt der beiden Schenkel vereinigte man durch Neigen des verschlossenen Doppelrohres, wobei sich unter starker Erwärmung eine tiefrote Lösung und ein feiner hellorangefarbener Niederschlag bildete. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das Lösungsmittel durch Erwärmen in das mit Eis gekühlte andere Rohr abdestilliert. Den Rückstand zersetzte man unter Eiskühlung mit Wasser und verd. Salzsäure, ätherte aus und verjagte nach Trocknung das Lösungsmittel. Das erstarrende Öl wurde zweimal mit Petroläther ausgezogen; 1,4 g. Nach dem Umlösen aus Cyclohexan schmolz das *5,5,5-Triphenyl-pentanol-(1)* bei 117—118°. Endausbeute 87% d. Th. bezogen auf Triphenyl-aluminium.

$C_{23}H_{24}O$ (316,2) Ber. C 87,29 H 7,65
Gef. » 87,01 » 7,66

[20]) Für die Überlassung des Präparates sei Direktor Dr. Reppe-Ludwigshafen gedankt.

Aus der Mutterlauge wurden 0,45 g *Triphenylmethan* vom Schmp. 91—92° isoliert.

Ein Vergleichsansatz mit 5,6 mMol *Triphenyl-methyl-natrium* in Tetrahydrofuran *ohne* Triphenyl-aluminium lieferte unter denselben Bedingungen 1,4 g *Triphenylmethan* vom Schmp. 89—91°. Ausbeute nahezu quantitativ.

9-Lithium-fluoren und Triphenyl-aluminium in Tetrahydrofuran

Bei der Zugabe von 7 mMol *9-Lithium-fluoren* in Äther zu 7 mMol *Triphenyl-aluminium* in absol. Tetrahydrofuran nahm die orangerote Lösung unter starker Erwärmung eine rotbraune Farbe an. Nach der Aufarbeitung wie oben gewann man eine harzige Masse, die beim Verreiben mit Petroläther kristallin wurde. Nach dem Abpressen auf Ton und nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther schmolz das *9,9-Di-(4-oxy-butyl)-fluoren* bei 111—112°. Ausbeute 0,77 g = 36% d. Th.

$C_{21}H_{26}O_2$ (310,2) Ber. C 81,24 H 8,45 O 10,31
Gef. » 81,08 » 8,47 » 10,31; Mol. Gew. 303.

Zerewitinow-Probe hier negativ; dagegen kräftige Methan-Entwicklung mit einer ätherischen Methyl-lithium-Lösung und Entfärbung einer ätherischen Lösung von Phenyl-isopropyl-kalium.

Aus der Mutterlauge erhielt man durch Eindampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol 0,4 g *Fluoren* vom Schmp. 112—113°. Mischprobe mit Di-(oxy-butyl)-fluoren gab eine starke Schmelzpunktsdepression.

9,9-Di-(4-jod-butyl)-fluoren. 0,2 g des Glykols wurden mit Jodwasserstoffsäure-Eisessig 5 Std. lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Ausäthern, Durchschütteln des ätherischen Auszugs mit Sodalösung und nach dem Verjagen des Äthers erhielt man ein Öl, das beim Verreiben mit Petroläther erstarrte. Die Verbindung schmolz nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 78—78,5°. Ausbeute 0,3 g.

$C_{21}H_{24}J_2$ (530,1) Ber. C 47,54 H 4,56
Gef. » 47,20 » 4,62; Mol. Gew. 541.

9-Lithium-9-phenyl-fluoren und Triphenyl-aluminium in Tetrahydrofuran

Beim Vereinigen von 1,3 g (5,4 mMol) *9-Phenyl-fluoren*[21]) mit 5,5 mMol Phenyllithium in Äther entstand eine rote Lösung, aus der *9-Lithium-9-phenyl-fluoren* in orangeroten Kristallnadeln ausfiel. Nach Zugabe von 5,4 mMol *Triphenyl-aluminium* in absol. Tetrahydrofuran wurde die Mischung 2 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Nach der Aufarbeitung wie oben erhielt man 1,4 g *5-Biphenylen-5-phenyl-pentanol-(1)*, das nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan Blättchen vom Schmp. 104—105° lieferte.

$C_{23}H_{22}O$ (314,2) Ber. C 87,84 H 7,06
Gef. » 87,56 » 7,00

1,4-Dilithium-1,1,4,4-tetraphenyl-butan und Triphenyl-aluminium

Eine Lösung von 1,1 g (6 mMol) *1,1-Diphenyl-äthen* vom $Sdp._{15}$ 141—142° in 20 ccm absol. Äther wurde 2 Tage lang mit 0,5 g Lithium-schnitzeln geschüttelt. Der ziegelrote Niederschlag des *Dilithium-tetraphenyl-butans*[22]) wurde durch ein

[21]) Für die freundliche Überlassung des Präparates sei Professor Kliegl-Tübingen gedankt.

[22]) Vgl. G. Wittig u. v. Lupin, B. 61, 1633 (1928).

Glaswollefilter in ein anderes Schlenkrohr hinübergeschwemmt, in dem sich 1,58 g (6 mMol) *Triphenyl-aluminium*, in wenig Äther suspendiert, befanden. Dabei wurde die Lösung hellrot, und am Boden bildeten sich dunkelrote Klumpen, die nach dem Umschütteln kristallin wurden. Nach 8stündigem Erhitzen auf 100° hatte sich der Niederschlag zum größten Teil aufgelöst. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Salzsäure erhielt man 0,95 g fast reines *1,1,4,4-Tetraphenyl-butan* vom Schmp. 113—115°, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 120—121° schmolz. Mischprobe mit Vergleichspräparat. Ausbeute 86% d. Th.

Lithium-triphenyl-aluminium-hydrid

In ein Schlenkrohr mit weitem Füllstutzen und zwei seitlichen Ansatzröhren wurden unter Stickstoff 2,2 g *Triphenyl-aluminium* eingebracht. Durch das Füllrohr führte man einen Glasrührer mit elektrischem Antrieb ein. Nun wurde das Triphenyl-aluminium durch Erhitzen im Metallbad auf 250—260° zum Schmelzen gebracht, und unter kräftigem Rühren wurde im Verlauf von 10 Min. durch das eine seitliche Ansatzrohr 1 g feingepulvertes *Lithiumhydrid* eingetragen, wobei die anfangs dünnflüssige Schmelze in eine zähe Masse verwandelt wurde. Nach Zugabe von 30 ccm absol. Äther erhitzte man das verschlossene Rohr solange, bis der Inhalt eine feine Suspension bildete. Diese wurde noch warm in ein Doppel-Schlenkrohr hinübergeschwenkt, dessen Schenkel durch ein Rohr mit einer G-4-Glasfritte verbunden waren. Das evakuierte und verschlossene Doppelrohr wurde auf dem Wasserbad erwärmt, die Lösung auf die Fritte gebracht und durch Einstellen des einen Schenkels in eine Kältemischung in diesen abgesaugt. Aus der klaren Lösung fiel das *Lithium-triphenyl-aluminiumhydrid* in farblosen Kristallen aus. Der Rückstand im anderen Rohr wurde durch Zurückdestillieren des Äthers in dieses und durch erneutes Zurückfiltrieren noch dreimal extrahiert. Die Komplexverbindung ging beim Erwärmen wieder in Lösung und fiel aus der eingeengten Lösung in durchsichtigen sechseckigen Blättchen aus.

Zur *Analyse* wurde ein Anteil der Suspension in einem Schlenkrohr mit aufgesetztem Tropftrichter mit Methanol vorsichtig zersetzt und der entweichende *Wasserstoff* in einer Gasbürette aufgefangen. Das nach der Zersetzung mit Wasser entstehende *Lithiumhydroxyd* und *Aluminiumhydroxyd* wurden entsprechend S. 124 bestimmt. Da die Komplexverbindung nicht ausgewogen war, ließ sich nicht ihre prozentuale Zusammensetzung ermitteln. Die hier angegebenen Werte der Analyse beziehen sich auf den willkürlich für Lithium gewählten Wert von 2,61.

$C_{18}H_{16}AlLi$ (266,0)	Ber.	H(aktiv)	0,38	Al	10,1	Li 2,61
	Gef.	»	0,35	»	12,0	» 2,61

Die angenäherte Äquivalenz von H(aktiv) und Li entspricht der Zusammensetzung der Komplexverbindung. Der etwas zu hohe Al-Wert ist darauf zurückzuführen, daß dem Komplex noch etwas Triphenyl-aluminium beigemengt ist. Die weitere Reinigung der Komplexverbindung und die Verfeinerung der Analysenmethoden werden fortgesetzt.

Zusammenhänge zwischen den wichtigsten Giftstoffen der Calotropis procera

V. Mitteilung über afrikanische Pfeilgifte[1])

Von *Gerhard Hesse, Leon J. Heuser, Erik Hütz* und *Franz Reicheneder*

(Eingelaufen am 11. November 1949)

Aus dem Milchsaft der Calotropis procera, dem wesentlichen Bestandteil des nordafrikanischen Pfeilgifts „Uschari", wurden bisher hauptsächlich 5 Giftstoffe isoliert, über deren Eigenschaften die folgende Tabelle unterrichtet:

	Calotropin	Calactin	Calotoxin	Uscharin	Uscharidin
Zersp.*)	221°	(220) 275°	240°	268°	290°
Zersp.*) der Chloroformverbindung	184°	190°	—	—	195°
$[\alpha]_D^{\prime}$	+ 55,7°	+ 48°	+ 74°	+ 29°	+ 24°
Kristallform aus Alkohol	Klare rechteckige Täfelchen	Sechseckige Blättchen	Lange schmale Blättchen	Prismen	Rhomb. Platten mit abgeschrägten Ecken
Summenformel	$C_{29}H_{40}O_9$	$C_{29}H_{40}O_9$	$C_{29}H_{40}O_{10}$	$C_{31}H_{41}O_8NS$	$C_{29}H_{38}O_9$
Zersp.*) des Oxims	245°	270°	—	—	257°
Tödl. Dos. Frosch	0,5 γ/g	—	0,7 γ/g	0,5 γ/g	1,4 γ/g
Tödl. Dos. Katze	0,12 mg/kg	—	0,11 mg/kg	0,15 mg/kg	—
Menge im Milchsaft	—	0,2%	0,15%	0,45%	Spur

*) Alle Zersetzungspunkte sind im vorgeheizten Block bestimmt und unkorrigiert.

Die Zusammenstellung weicht in einigen Einzelheiten von den früheren Angaben ab. In diesen Fällen beruht die Änderung auf einer sorgfältigen Nachuntersuchung oder auf neueren Erfahrungen und ist an die Stelle

[1]) IV. Mitt.: Hesse und Böckmann, A. 563, 37 (1949).

der alten Angabe zu setzen. Wesentliche Abweichungen werden im Versuchsteil belegt; dort ist auch eine neue Aufbereitung für den Milchsaft beschrieben.

Neu ist die eingehende Untersuchung des *Calactins*, das bisher[2]) nur kurz erwähnt wurde. Es vertritt im Milchsaft das Calotropin, dem es in seinen Eigenschaften und Konstanten ähnlich ist; es ist mit ihm isomer. In seiner Neigung zur Bildung fester Lösungsmittel-Verbindungen übertrifft es alle anderen Calotropis-Gifte. Wir haben solche mit 2 Äthanol (Zersp. 219°), 1 Methanol (Zersp. 175°), 1 Wasser (Zersp. 209°) und ½ Chloroform (Zersp. 190°) isoliert. Bei der Darstellung erhält man es gewöhnlich als Äthanol-Verbindung; je nach der Art des Erhitzens schmilzt es dann gegen 220° oder sintert nur bei dieser Temperatur, um sich erst bei höherer Temperatur zu zersetzen. Wir haben diese Abspaltungstemperatur des Alkohols in Klammer mit in die Tabelle aufgenommen, weil sie zur Orientierung über die vorliegende Fraktion gedient hat.

Selbst bei 100°/0,01 mm gibt die Äthanolverbindung den Kristallalkohol nur teilweise ab und man erhält ein Hemi-Alkoholat (Zersp. 220°). Bei 170° wird unter den gleichen Bedingungen bereits Wasser abgespalten und ein Anhydrocalactin $C_{29}H_{33}O_8$ erhalten. Die restlose Entfernung des Lösungsmittels wurde erreicht, als die Alkohol-Verbindung mit Xylol gekocht und ein Teil davon laufend abdestilliert wurde; der mit dem Xylol übergegangene Alkohol konnte im Destillat als Dinitrobenzoesäure-ester nachgewiesen werden.

Das lösungsmittelfreie Calactin (Zersp. 275°) entspricht der Formel $C_{29}H_{40}O_9$ und nimmt beim Umkristallisieren aus Alkohol wieder Lösungsmittel auf. Seine Unversehrtheit geht weiter daraus hervor, daß es das gleiche *Oxim* gibt wie vor der Behandlung mit Xylol. Durch dieses Oxim unterscheidet es sich auch am schärfsten vom Calotropin, mit dem Calactin leicht verwechselt werden kann. Bei der Brenzreaktion erhält man auch aus Calactin *Methylreduktinsäure* vom Schmp. 84°, allerdings erst bei einer um 30° höheren Temperatur[3]). Der Brenzrückstand ist dann so stark zersetzt, daß aus ihm kein kristallisiertes Genin mehr erhalten werden konnte.

In geringer Menge isoliert man zwar einen kristallisierten Stoff vom Zersp. 305—310°, er enthält aber nach dem Ergebnis der Titration noch alle C-Atome des Ausgangsmaterials. Es dürfte sich nach der Analyse um ein Umlagerungsprodukt oder Dehydrierungsprodukt des Calactins handeln.

Calactin nimmt bei der katalytischen Hydrierung mit Adams-Katalysator rasch 1 Mol Wasserstoff auf, doch geht der Wasserstoffverbrauch langsam weiter; offenbar wird dabei die durch die Oximbildung nachgewiesene Ketogruppe hydriert. Wenn man unterbricht, erhält man ein krist. Dihydro-calactin. In ihm ist der ungesättigte Lactonring hydriert

[2]) vgl. II. Mitt.: A. 537, 72 (1938).
[3]) A. 526, 252 (1936).

worden, denn die Legal-Probe ist negativ. Dieses *Dihydro-calactin ist identisch mit dem Tetrahydro-uscharidin;* auf diese Weise wurde zum erstenmal das Calactin an das Uscharidin und damit auch an das Iso-anhydro-calotropagenin angeschlossen.

Das *Uscharidin* war in der II. Mitt.[2]) als Spaltstück des schwefelhaltigen Hauptgiftes Uscharin beschrieben worden. Es konnte jetzt auch in kleiner Menge aus dem Milchsaft selbst isoliert werden, wobei allerdings offen bleibt, ob es ursprünglich darin enthalten war oder bei der Aufarbeitung erst entstanden ist. Die sorgfältige Reinigung und Entfernung der letzten Reste Kristall-Lösungsmittel hat ergeben, daß ihm die wasserstoff-ärmere Formel $C_{29}H_{38}O_9$ zukommt. Bei der vollständigen Hydrierung nimmt es demgemäß 2 Mol Wasserstoff auf und gibt das gleiche Hydrierungsprodukt wie das Calactin nach Aufnahme von nur einem Mol H_2.

Die Hydrierung des Uscharidins läßt sich leicht auf der ersten Stufe festhalten, wenn man mit einem Platin-Träger-Katalysator in Alkohol arbeitet. Das *Dihydro-uscharidin erweist sich als identisch mit Calactin,* mit dem es keine Schmelzpunktserniedrigung gibt. Da auch Calotropin den Misch-schmelzpunkt nicht erniedrigt, wurden die Oxime hergestellt und verglichen. Dihydro-uscharidin und Calactin gaben das gleiche Oxim (Zersp. 270°), Calotropin unter denselben Bedingungen ein Oxim vom Zersp. 245, wie früher beschrieben. Auch die Hochvakuum-Spaltung des Dihydro-uscharidins gleicht in allen Punkten der des Calactins; die entstehende Methylreduktinsäure wurde als Dinitro-osazon des Triketons identifiziert.

Uscharidin ist also bis auf eine Doppelbindung mit Calactin identisch. Die zusätzliche Doppelbindung kann sich nur in der Reduktinsäure befinden, denn es gibt ja wie das wasserstoff-reichere Calotropin bei der Spaltung durch Boraxlösung Iso-anhydro-calotropagenin[2]):

$$\underset{\text{Calotropin}}{C_{29}H_{40}O_9} \rightarrow C_{23}H_{32}O_6 + C_6H_8O_3$$

$$\underset{\text{Uscharidin}}{C_{29}H_{38}O_9} \rightarrow C_{23}H_{32}O_6 + C_6H_6O_3$$

Es ist bisher nicht gelungen, den Stoff $C_6H_6O_3$ durch thermische Spaltung von Uscharidin zu erhalten. In Übereinstimmung mit unserer Auffassung erhält man auch keine Methylreduktinsäure, die vom Dihydro-uscharidin aus leicht erhalten werden kann. Es ist plausibel, daß eine Dehydro-methylreduktinsäure die Abspaltung und Destillation bei 250° nicht übersteht.

Calotoxin $C_{29}H_{40}O_{10}$ wurde durch Alkalispaltung in Pseudo-anhydro-calotropagenin übergeführt und dadurch zu den anderen Calotropis-

Giften in Beziehung gesetzt[2]). Jetzt konnte durch Kochen mit Boraxlösung auch das Iso-anhydro-calotropagenin $C_{23}H_{32}O_6$ daraus erhalten werden. Das zweite Spaltstück $C_6H_8O_4$ wurde bisher nur aus der Zusammensetzung seines Phenylosazons und Dinitrophenyl-osazons erschlossen und als *Oxy-methyl-reduktinsäure* gedeutet. Sie konnte nun bei der Brenzreaktion kristallisiert erhalten und aus Benzol umkristallisiert werden und schmilzt dann bei 104°. Die Titration mit Jodlösung, Reaktion mit Diazomethan in 2 Stufen sowie die Bildung eines Kondensationsprodukts mit Phloroglucin bestätigen zusammen mit der direkten Analyse die bisherige Auffassung. Die zusätzliche Hydroxylgruppe macht sie für hydrolytische Angriffe empfindlicher als das Spaltstück des Calotropins. Daher findet sich bei beiden alkalischen Spaltungen außer den erwarteten Osazonen der Oxy-methylreduktinsäure noch eine Reihe von stärker abgebauten Carbonylverbindungen, von denen bisher nur Acetaldehyd als die letzte Stufe dieses Abbaus identifiziert werden konnte. Er beweist, daß die seitenständige Methylgruppe nicht der Sitz der alkoholischen Hydroxylgruppe ist. — Auch bei der Brenzreaktion äußert sich diese Labilität in einer schlechten Ausbeute (maximal 35%) und dem Auftreten von Nebenprodukten. In tief gekühlten Vorlagen konnten Wasser und CO_2 ($^1/_6$ Mol) aufgefunden werden. Das Ausmaß der Wasserabspaltung wechselt sehr und war besonders stark bei einem Calotoxin-Präparat, das von der chromatographischen Reinigung her noch etwas Aluminiumhydroxyd enthalten hatte. In diesem Falle wurde aus dem Brenzrückstand ein Oxim vom Zersp. 260° dargestellt, das wahrscheinlich mit dem Oxim des Uscharidins identisch ist; Calotoxin gibt kein Oxim. Wenn sich an einer größeren Menge des schwer zugänglichen Calotoxins dieser Befund bestätigen läßt, ist auch der direkte Übergang zum Uscharidin vollzogen.

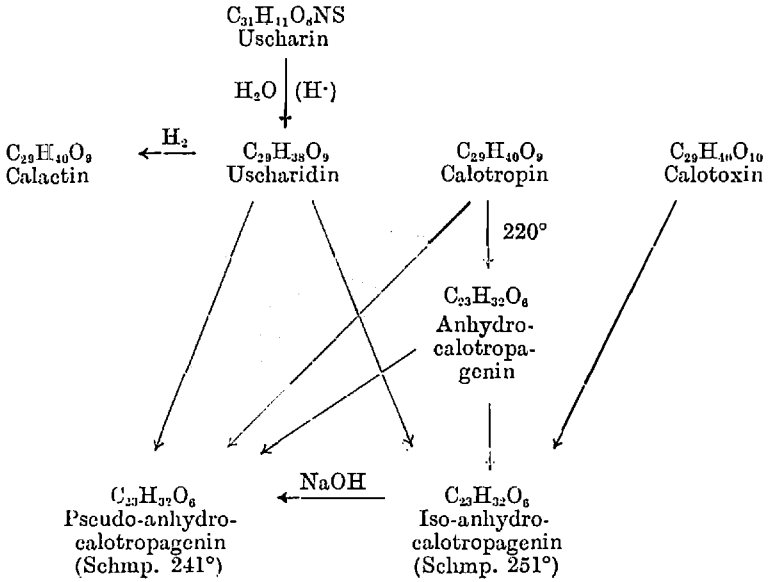
Alle durchgeführten Umsetzungen harmonieren mit folgender Auffassung über den Zusammenhang der „glycosidischen Komponente" der verschiedenen Calotropis-Gifte:

$C_6H_8O_4$	$\xrightarrow{-H_2O}$	$C_6H_6O_3$	$\xrightarrow{H_2}$	$C_6H_8O_3$
Oxy-methyl-reduktinsäure (Calotoxin)		Dehydro-methyl-reduktinsäure (Uscharin, Uscharidin)		Methyl-reduktinsäure (Calotropin, Calactin)

Wir vermuten hierin eine phytogenetische Reihe, an deren Anfang eine Methylpentose steht.

Auf diesen Unterschied im Reduktinsäure-Rest, der beim Uscharin noch einen leicht spaltbaren heterocyclischen Ring trägt, und auf seine Bindungsart beschränkt sich die Verschiedenheit der fünf genannten Giftstoffe. Allen liegt das gleiche Sterin zugrunde, da sie alle, direkt oder indirekt und vielfach auf mehreren Wegen, mit dem Iso-anhydro-

calotropagenin in Beziehung gesetzt werden können. Die wichtigsten dieser Übergänge werden im folgenden schematisch zusammengefaßt:



Versuche

Neue Aufarbeitung des Milchsafts

Der Milchsaft mitsamt dem ausgeschiedenen Bodensatz wurde mit 2½% Ammonsulfat versetzt und dann mit möglichst wenig (15—20%) Alkohol koaguliert. Die Fällung (I: 40%) enthält außer den Amyrinestern das gesamte Uscharin. Die abgesaugte Mutterlauge scheidet sich in 2 Schichten; in der oberen wäßrig-alkoholischen Lösung (II) befindet sich der Hauptteil der Nebengifte. Aus der Salzlauge wurde kein Herzgift mehr erhalten.

I. Durch Extraktion mit Petroläther lassen sich die Harzstoffe (12%) entfernen. Der Rückstand wurde am Extraktor mit Chloroform extrahiert und der eingeengte Extrakt in die 3fache Menge Petroläther eingegossen. Die Fällung (1,1% der Milch) kristallisiert aus Alkohol und wurde durch Filtration über Aluminiumoxyd und mehrfaches Umkristallisieren aus Aceton rein erhalten: *Uscharin* (~ 40%), farblose prismatische Stäbchen, Zersp. 265° unter Schäumen, $[\alpha]_D$ + 29°. Der Durchschnitt aus 8 Analysen von 3 verschiedenen Bearbeitern ergab (140° HV. getr.):

$$C_{(8)}\ 63{,}23\ \ H_{(8)}\ 7{,}16\ \ N_{(4)}\ 2{,}48\ \ S_{(2)}\ 5{,}46$$

(In Klammern ist die Zahl der Einzelbestimmungen, aus denen gemittelt wurde, vermerkt). Hieraus berechnet sich:

$$C_{31.0}\ H_{41.8}\ O_{8.0}\ N_{1.00}\ S_{1.00}$$

in bester Übereinstimmung mit der früher angegebenen Uscharinformel $C_{31}H_{41}O_8NS$ (587,3), Ber.: C 63,37 H 7,04 N 2,38 S 5,45. Die um 2 H reichere Formel ist ebenfalls möglich.

II. Die Alkohol-Wasser-Lösung der Nebengifte wurde im Unterdruck vom Alkohol befreit, mit Chloroform ausgezogen und in Petroläther eingegossen (Fällung 0,5% der Milch). Von der Fällung wurden 150 g in 300 ccm Alkohol mit der Lösung von 60 g Bleiacetat in 400 ccm 60proc. Alkohol gefällt, Filtrat mit H_2S entbleit und aus der eingedampften Wasser-Alkohol-Lösung das *Calotoxin* mit abs. Alkohol kristallisiert erhalten (0,15%). Es wird am besten aus Alkohol oder Aceton umkristallisiert: farblose Stäbchen, Zersp. 240° unter Schäumen und Dunkelfärbung. Neue Analysen: bei 140° HV. getr., kein Gewichtsverlust:

$C_{29}H_{40}O_{10}$ (548,3) Ber. C 63,46 H 7,35
Gef. » 63,13; 63,10 » 7,55; 7,30

Das *Calactin* findet sich in der Mutterlauge des Calotoxins und wird am besten durch Filtration seiner Alkohollösung über frisch entwässertes Aluminiumoxyd von den letzten Resten Calotoxin befreit. Beim Einengen kristallisiert es alkoholhaltig mit dem Zersp. 220° in 6eckigen Blättchen.

$C_{29}H_{40}O_9 \cdot 2\,C_2H_5OH$ (624) Ber. C 63,46 H 8,39
Gef. » 63,84; 63,24 » 7,32; 8,26

Nach langem Trocknen bei 100° i. HV.:

$C_{29}H_{40}O_9 \cdot \frac{1}{2}\,C_2H_5OH$ (555) Ber. C 64,86 H 7,75
Gef. » 64,58; 64,54; 64,57 » 7,56; 7,55; 7,59

Bei 170° HV. verlor es 20% an Gewicht (geringes Sublimat):

$C_{29}H_{38}O_8$ (514) Ber. C 67,70 H 7,40
Gef. » 67,69 » 7,75

Aus Chloroform erhält man eine Lösungsmittelverbindung vom Zersp. 190°, die ziemlich schwer löslich ist und auch zur Abscheidung dienen kann:

$C_{29}H_{40}O_9 \cdot \frac{1}{2}\,CHCl_3$ (592) Ber. C 59,80 H 6,84
Gef. » 59,82 » 6,21

Aus wasserhaltigen Alkoholen kristallisiert das Monohydrat (Zersp. 209°): Getr. 100° i. V., Abnahme 0,3%.

$C_{29}H_{40}O_9 \cdot H_2O$ (550) Ber. C 63,27 H 7,64
Gef. » 63,90 » 7,67

Lösungsmittelfreies Calactin

1,50 g reines Calactin wurden mit 20 ccm Xylol im N_2-strom 3 Stunden gekocht. Ein Teil des Xylols wurde langsam abdestilliert. Aus dem Destillat konnte mit 2,4-Dinitro-benzoylchlorid unter Zusatz von Pyridin der Dinitro-benzoesäure-äthylester (Schmp. 93—94°) erhalten werden. Während des Kochens zerfallen die Blättchen der Alkoholverbindung; gleichzeitig scheiden sich an der Kolbenwand rechteckige Stäbchen ab. Bald nach dem Erkalten wurde abgesaugt und zur Entfernung anhaftenden Xylols 2 Stunden i. Hochv. bei 130° getrocknet. Die Substanz bräunt sich langsam ab 230° und zersetzt sich stürmisch bei 275—277°.

$C_{29}H_{40}O_9$ (532,6) Ber. C 65,39 H 7,57 Äqu. 266,3
Gef. C 65,33; 65,14; 65,31; 65,30; 65,41; 65,48
H 6,64; 7,01; 7,43; 7,37; 7,58; 7,57
Äqu. 259; 247

Die beiden letzten Analysen stammen aus dem Anteil, der im Xylol gelöst war und sich erst beim Erkalten ausgeschieden hatte. Drehung: 141 mg in 3,00 ccm Methanol, 20-cm-Rohr, $\alpha = 4{,}65°$; 130,4 mg in 10,0 ccm Aceton, 20-cm-Rohr, $\alpha = 1{,}25°$.

Gef. $[\alpha]_D$ 48; 48°

Eine Probe des mit Xylol gekochten Calactins gab aus Alkohol abs. wieder 6eckige Blättchen, Zersp. 220°.

Calactin-oxim. 160 mg Calactin wurden mit einer Lösung von 40 mg $NH_2OH \cdot HCl$ und 80 mg Natriumacetat in Methanol 3 Stunden unter N_2 gekocht, die Lösung dann mit Wasser versetzt und eingeengt. Das rohe Oxim (120 mg) wurde mehrfach aus Alkohol umkristallisiert, bis der Zersp. konstant blieb. Rechteckige Blättchen. Die erste Analyse ist von Oxim aus der Alkoholverbindung (Zersp. 274°), die anderen aus Xylol-Calactin (272°) erhalten. Bei 140° i. V. getr. (*160°):

$C_{29}H_{41}O_9N$ (547,6)	Ber.	C 63,59	H 7,54	N 2,56
	Gef.	» 64,32*; 63,26; 63,19	» 7,57*; 7,64; 7,41	» 2,59

Methyl-calactin. 1 g Calactin wurde in 20 ccm Methanol gelöst und unter Kühlung mit einer ätherischen Diazomethanlösung aus 1 g Nitrosomethyl-harnstoff versetzt. Nach 24 Stunden wurde mit Wasser versetzt und stark eingeengt. Das aus Alkohol erhaltene Kristallisat war nicht einheitlich; daher wurde die Behandlung mit Diazomethan wiederholt. Nun wurden dünne Blättchen aus Äthanol erhalten, Zersp. 276°. Bei 140° i. V. getr.:

$C_{30}H_{42}O_9$ (546,6)	Ber.	C 65,90	H 7,74
	Gef.	» 65,68; 65,56	» 7,41; 7,48

Pyrolyse von Calactin

690 mg Calactin wurden in einem Knierohr unter 0,05 mm rasch auf 240° erhitzt. Vorgelegt waren 2 U-rohre, das erste mit einer Eis-Kochsalz-Mischung, das zweite mit flüssiger Luft gekühlt. Im ersten U-rohr sammelten sich 36 mg schön in Würfeln krist. *Methylreduktinsäure*, Schmp. 84°.

$C_6H_8O_3$ (128)	Ber.	C 56,25	H 6,25
	Gef.	» 55,63	» 6,04

Dinitro-phenylosazon: rote Nadeln aus Eisessig, Zersp. 230°:

$C_{18}H_{14}O_9N_8$ (486) Ber. N 23,04 Gef. N 23,02

Phenylhydrazin gab wie bei der Methylreduktinsäure aus Calotropin[3]) ein Derivat, Zersp. 149° aus Alkohol. Getr. bei 100° i. V.

$C_{21}H_{24}N_6O$ (414) Ber. N 20,29 Gef. N 20,00

Im zweiten U-Rohr sammelte sich ein flüssiges Destillat, aus dem in kleiner Menge ein neutrales rotes Dinitro-phenylhydrazinderivat vom Schmp. 122° erhalten wurde. Bei 80° getr.

Gef. C 46,09 H 4,17 N 22,5

Der Rückstand der Brenzung wurde mit Chloroform aus dem Knierohr herausgespült. Ungelöst blieb eine farblose Substanz, die beim Umkristallisieren aus Alkohol in sehr feinen langen farblosen Nadeln erhalten wird, Zersp. 305—310°. Die Legalprobe ist positiv. Zwischen 20° und 160° i. V. getr.:

$C_{29}H_{40}O_9$ (532,6)	Ber.	C 65,39	H 7,57	Äqu. 266
$C_{29}H_{38}O_9$ (530,6)	Ber.	» 65,64	» 7,22	» 265
	Gef.	C 65,83; 65,68; 65,44; 66,15; 65,88; 65,10; 65,80		
		H 7,19; 7,45; 7,12; 7,14; 7,04; 7,06; 6,90		
		Äqu.: 259; 247		

Katalytische Hydrierung von Calactin

307 mg Calactin wurden in abs. Alkohol gelöst und mit 80 mg Platinoxyd (nach Adams) unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 4 Stunden waren 12 ccm aufgenommen, über Nacht weitere 4 ccm (für 1 Mol ber. 13,0). Da die Aufnahme nun nur noch sehr langsam weiterging, wurde abgebrochen. Die eingeengte Lösung scheidet auf Zusatz von wenig Wasser Kristalle aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol, in dem die Substanz sehr leicht löslich ist, erhält man kleine Prismen, 198°. Die Legalprobe ist negativ. Bei 120° i. V. getr.

$C_{29}H_{42}O_9$ (534,6) Ber. C 65,13 H 7,92
Gef. » 65,06 » 8,12

Uscharidin

Die Spaltung des Uscharins mit verd. Schwefelsäure wurde in der früher beschriebenen Weise[2]) durchgeführt. Beim Umkristallisieren aus abs. Alkohol wird eine schwerer lösliche, in Nadeln kristallisierende Verbindung abgetrennt, die sich besonders durch ihre hohe spec. Drehung zu erkennen gibt. Das reine Uscharidin kristallisiert lösungsmittelfrei in rhombischen Plättchen mit abgeschrägten Ecken, Zersp. 290° im vorgeheizten Block. Gewöhnlich erhält man es aber als Alkoholverbindung, die schon bei 204° unter Aufschäumen schmilzt, bei weiterem Erhitzen langsam wieder fest wird und sich gegen 288° endgültig zersetzt. Aus Chloroform bildet es derbe Prismen, die bei 195° das Lösungsmittel verlieren und sich auch bei 290° zersetzen.

$C_{29}H_{38}O_9 \cdot CHCl_3$ Ber. Cl 16,2 Gef. Cl 13,5

Aus Aceton erhält man Blättchen, Zersp. (210°) 280°.
Aus Eisessig 6eckige Blättchen und Tafeln, Zersp. 291°.

Neue Analysen der lösungsmittelfreien Verbindung (hygroskopisch!), bei 120° HV. getr.

$C_{29}H_{38}O_9$ (530,6) Ber. C 65,64 H 7,22
Gef. » 65,44; 65,36; 65,55 » 7,43; 7,34; 7,10

Spec. Drehung. 0,050 g in 10,0 ccm abs. Alkohol, 1 dm-Rohr bei 15°, $\alpha = 0{,}12°$ Gef. $[\alpha]_D = 24°$.

Mit der wasserstoffärmeren Formel harmoniert auch die Analyse des Methyluscharidins[2]).

$C_{30}H_{40}O_9$ (544,6) Ber. C 66,16 H 7,40
Gef. » 66,11 » 7,45

Hydrierung von Uscharidin

731 mg Uscharidin-hydrat wurden in 30 ccm Alkohol suspendiert und mit Platinoxyd nach Adams hydriert. Nach rascher Wasserstoffaufnahme in den ersten Stunden wird der Fortgang außerordentlich schleppend; in 6 Tagen wurden 88,5 ccm H_2 verbraucht. Die Substanz war dabei in Lösung gegangen; nach starkem Einengen und Einspritzen von Wasser erhält man Kristalle. Mehrmals aus verd. Alkohol, Schmp. 198°, Legalprobe negativ. Gibt mit dem Dihydrocalactin (198°) keine Depression. Wie Uscharidin nimmt das Hydro-uscharidin Kristallwasser auf: 30,2 mg des Kristallisats verlieren beim Trocknen (100°, HV.) 0,9 mg (3%) und nehmen an feuchter Luft wieder um 0,9 mg zu. Es wurde lufttrocken verbrannt.

$C_{29}H_{42}O_9 \cdot H_2O$ (552,6) C Ber. 63,02 H 8,02 H_2O 3,36
» Gef. 63,04 » 7,44

Bei 120°HV. getr.

$C_{29}H_{42}O_9$ (534,6) Ber. C 65,13 H 7,91
Gef. » 64,85 » 7,83

Calactin aus Uscharidin

829 mg Uscharidin-hydrat wurden in 25 ccm Alkohol mit 355 mg Platinkatalysator (auf Kieselgel), der vorher mit Wasserstoff gesättigt war, hydriert. Im Laufe mehrerer Tage wurden 31,8 ccm (ber. für 1 Mol 33,7) aufgenommen. Durch Zugabe von Aceton wurde die suspendierte Substanz in Lösung gebracht und der Katalysator abfiltriert. Nach starkem Einengen kristallisiert Dihydro-uscharidin, Zersp. 220°, Legalprobe positiv. Keine Depression mit Calactin (220°) und Calotropin (221°).

Zum Identitätsbeweis wurde das *Oxim* hergestellt (s. S. 136): Rechteckige Blättchen aus Alkohol, Zersp. 270°, Legalprobe positiv. Keine Depression mit Calactin-oxim (Zersp. 270°).

$C_{29}H_{41}O_9N$ Ber. N 2,56 Gef. N 2,72

Calotropin gab unter den gleichen Bedingungen ein Oxim vom Zersp. 245°.

Pyrolyse von Dihydro-uscharidin

500 mg Dihydro-uscharidin wurden im HV. bei 250° gebrenzt. Kristallisiertes Destillat, mit Dinitrophenylhydrazin daraus das Osazon der Methylreduktinsäure, Zersp. 228° (aus Eisessig). Der Rückstand löst sich nur teilweise in Chloroform. Ungelöstes mehrfach aus Alkohol umkristallisiert, Zersp. 305°, keine Depression mit dem entsprechenden Derivat aus Calactin (306°). Legalprobe positiv. Bei 100° HV. getr., kein Gewichtsverlust.

Gef. C 65,78; 65,47 H 7,47; 7,24 Äqu. 265

Boraxspaltung von Calotoxin

2,0 g Calotoxin wurden mit 20 ccm 20proc. wäßriger Boraxlösung unter N_2 40 Stunden gekocht, wobei es allmählich in Lösung ging. Der durch Salzsäure abgeschiedene, mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in abs. Alkohol gelöst und durch eine kurze Schicht Aluminiumoxyd filtriert. Das Filtrat kristallisierte nach dem Einengen; nach mehrfachem Umkristallisieren wurden feine farblose Nadeln vom Schmp. 249—252° erhalten. Der Mischschmp. mit Iso-anhydro-calotropagenin (250—252°) war ohne Depression, der mit Pseudo-anhydro-calotropagenin (240—242°) lag bei 228—233°. Die Legalprobe ist negativ. Bei 140° HV. getr.:

$C_{23}H_{32}O_6$ (404) Ber. C 68,31 H 7,98
Gef. » 67,80 » 8,14

Der abgehende Stickstoff wurde durch eine kalt gesättigte Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 1 n-Salzsäure hindurchgeleitet, in der allmählich ein Niederschlag entstand. Aus Alkohol umkristallisiert Nadeln vom Schmp. 165°. Bei 20° HV. getr.

$C_8H_8O_4N_4$ (224) Ber. C 42,85 H 3,57
Gef. » 42,82 » 3,89

Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon hat die gleiche Zusammensetzung, Schmp. und Mischschmp.

Pyrolyse von Calotoxin; Oxy-methyl-reduktinsäure

1,61 g Calotoxin wurden in einer kleinen Retorte bei 150°/0,02 mm 2 Stunden getrocknet (Verlust 1,5%). Dann wurde die Temperatur rasch auf 240—250° gesteigert. Das blaßgelbe Destillat (0,11 g) erstarrte rasch in kleinen Nadeln. In einer mit fester Kohlensäure in Aceton gekühlten Vorlage wurde Wasser kondensiert und durch die Blaufärbung von $CuSO_4$ sowie als Diphenylharnstoff (Schmp. 237—239°) nachgewiesen. Der Rückstand im Kölbchen konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

Das Destillat wurde unter CO_2 aus Benzol umkristallisiert, bis der Schmp. bei 104° stehenblieb; prismat. Stäbchen.

$C_6H_8O_4$ (144) Ber. C 50,00 H 5,55 Gef. C 50,02 H 5,32
Titration mit Jodlösung: Gef. Äqu. : 73

Die Kristalle sind nur wenig luftempfindlich. Methylenblau wird nicht entfärbt. Die übrigen Reaktionen waren die gleichen, die früher an der unreinen Substanz erhalten wurden[2]).

Mit Diazomethan erfolgt sofort starke N_2-Entwicklung; dabei wird zunächst ein Öl erhalten, das eine grüne Eisenchloridreaktion gibt (1. Stufe); bei weiterer Einwirkung verschwindet auch diese (2. Stufe).

Das wertvolle Ausgangsmaterial für diese Arbeit verdanken wir der Firma C. H. Boehringer Sohn in Ingelheim.

Über Sulfoniumsalze als Zwischenprodukte bei Synthesen von Thionaphthen-derivaten (II. Mitt.)

Von *F. Krollpfeiffer, K. L. Schneider* und *A. Wißner*

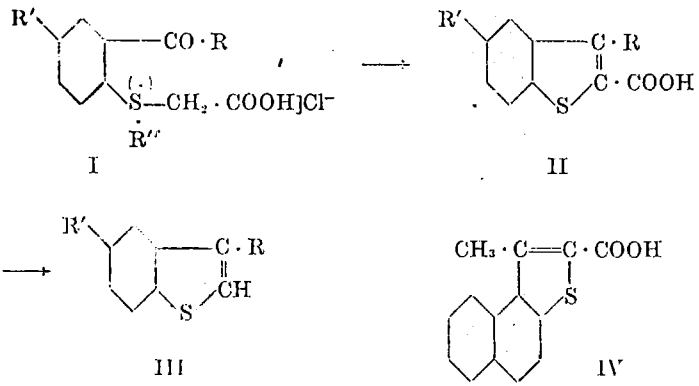
(Aus dem Chemischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule [chem. Universität] Gießen)

(Eingelaufen am 11. November 1949)

In der I. Mitteilung[1]) wurde, ausgehend von der Beobachtung, daß die Sulfoniumgruppe in Acalkyl-sulfoniumsalzen die analoge Wirkung hat wie die Ammoniumgruppe in Acalkyl-ammoniumsalzen, die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs der Alkyle in den *Dialkyl-(o-acyl-aryl)-sulfoniumsalzen* gezeigt. Unter dem Einfluß siedender Natronlauge

[1]) A. 563, 15 (1949).

gehen letztere in *3,3-Alkyl-alkoxy-2,3-dihydro-thionaphthene* über. Noch bessere Reaktionsfähigkeit müßten die Wasserstoffatome der Methylengruppe in den den *(o-Acyl-aryl)-thioglykolsäuren* entsprechenden Sulfoniumsalzen I (R′ = H) besitzen. Für ihre Halogenide ist nach den bisherigen Erfahrungen unter Abspaltung von Wasser und Alkylhalo-



I II

III IV

R′ und R″ = CH_3 : R = H(a), CH_3(b), C_2H_5(c), C_6H_5(d), $C_6H_4(COOH)^2$(e).
R und R′ = CH_3 : R″ = C_2H_5(f).

genid leichter Übergang in die entsprechenden 3-substituierten Thionaphthen-2-carbonsäuren II (R′ = H) zu erwarten. Der allgemeinen Anwendbarkeit einer solchen Synthese stand aber die schwierige Zugänglichkeit der für die Bereitung von (o-Acyl-aryl)-thioglykolsäuren erforderlichen o-Acyl-arylmercaptane im Wege. Die Herstellung dieser Mercaptane ist nur umständlich über eine größere Anzahl von Zwischenprodukten möglich. In einfachster Weise und mit guter Ausbeute sind dagegen aus p-Thiokresol-methyläther und Säurechloriden o-Acyl-p-thiokresol-methyläther erhältlich. Wie alle Thiophenoläther lassen sie sich aber nicht zu den Mercaptanen verseifen[2]). Man mußte also versuchen, Thiophenoläther direkt in die entsprechenden Aryl-thioglykolsäuren überzuführen. Wegweisend für die Lösung dieser Aufgabe waren unsere Erfahrungen über die thermische Spaltung von Sulfoniumsalzen[3]).

Rein aliphatische Thioäther addieren Monochloressigsäure unter Bildung der seit langem bekannten Thetinsalze, an denen bekanntlich W. Pope[4]) der Nachweis für das Auftreten optischer Aktivität bei asymmetrischen Sulfoniumsalzen gelang. Ob Umsatz von Monochlor-

[2]) K. v. Auwers und F. Arndt, B. 42, 539, 544, 2714 (1909).
[3]) B. 83, Heft 1 (1950).
[4]) Chem. Soc. 77, 1174 (1900).

essigsäure mit aliphatisch-aromatischen Thioäthern eintritt, war nicht vorauszusehen, wird doch das so reaktionsfähige Methyljodid von ihnen nicht unter Sulfoniumsalzbildung addiert[2]). Andererseits haben aber Conant und Kirner[5]) gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Struktur und Reaktionsgeschwindigkeit organischer Halogenide auf die wesentlich größere Reaktionsfähigkeit des Chlors in der Monochloressigsäure hingewiesen. Als wir in einem orientierenden Versuch p-Thiokresol-methyläther mit überschüssiger Chloressigsäure mehrere Stunden im siedenden Wasserbad erhitzten, entstand durch thermische Spaltung des sich intermediär bildenden Sulfonium-salzes im Sinne des Schemas:

$$[ArS(CH_3)CH_2COOH](^+Cl^-) \xrightarrow{-CH_3Cl} ArSCH_2COOH$$

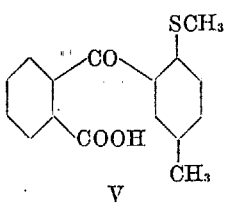
p-Tolyl-thioglykolsäure mit einer Ausbeute von 80% d. Th. Wie die Untersuchung von Thioanisol, p-Thiokresol-äthyläther und des β-Thionaphthol-methyläthers zeigte, besitzt man hierin eine allgemein anwendbare Methode zur Überführung aliphatisch-aromatischer Thioäther in die entsprechenden Aryl-thioglykolsäuren, eine Methode, der für die Charakterisierung kleinerer Mengen dieser Thioäther Bedeutung zukommt.

Die Übertragung dieser Reaktion auf *(o-Acyl-aryl)-methylsulfide* führte in den durch die Formeln I(a—f) wiedergegebenen Fällen in glatter Umsetzung direkt zu den entsprechenden *Thionaphthen-2-carbonsäuren* II, aus denen durch Erhitzen mit Ätzkalk die zugehörigen *Thionaphthene* III in guter Ausbeute gewonnen werden konnten.

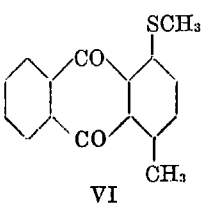
Zwecks Prüfung des Umfanges der Anwendbarkeit dieser glatt verlaufenden neuen Synthese von Thionaphthen-Derivaten wurden die Untersuchungen auch auf Derivate der Naphthalin- und Anthracen-Reihe ausgedehnt. Bei einem durch Umsatz von Acetylchlorid mit β-Thionaphthol-methyläther gewonnenen *Aceto-β-thionaphthol-methyläther* entstand bei der Einwirkung von Chloressigsäure lediglich die entsprechende *Aceto-β-naphthyl-thioglykolsäure*. Alle Versuche, diese in die Naphthothiophencarbonsäure IV, deren Bildung man bei Vorliegen eines α-Aceto-β-thionaphthol-methyläthers erwarten sollte, überzuführen, führten noch nicht zum Ziel. Die Aufklärung der Gründe hierfür ist auch im Hinblick auf die von K. Fries[6]) durchgeführten umfassenden Untersuchungen über das Verhalten aromatischer Bicyclen und auch auf die neuerdings von R. Huisgen[7]) wiederaufgenommenen Deutungsversuche ihrer Reaktionsweise zur Zeit im hiesigen Institut Gegenstand der Untersuchungen von Herrn G. Scriba.

[5]) Amer. Soc. **46**, 232 (1924); **47**, 476. 488 (1925).
[6]) V. Mitteilung A. **527**, 38 (1937).
[7]) A. **559**, 101 (1948); **564**, 16 (1949).

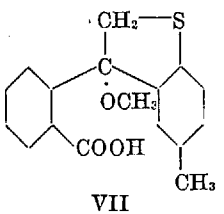
Bei unseren Untersuchungen in der Anthracen-Reihe interessierte uns vor allem die Frage, ob bei Einwirkung von Chloressigsäure auf 1-Methylmercapto-anthrachinone die entsprechenden *Anthrachino-1-thiophene* IX gebildet werden. Wir haben sie am *1-Methylmercapto-4-methyl-anthrachinon* geprüft. Dieses Produkt interessierte uns auch im Rahmen unserer Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Friedel-Craftsschen Reaktion zur Darstellung von o-Acyl-thiophenoläthern aus p-substituierten Thiophenoläthern[8]). Die aus p-Thiokresol-methyläther und Phthalsäureanhydrid erhaltene *o-(2-Methylmercapto-5-methyl-benzoyl)-benzoesäure* (V) konnte in der üblichen Weise durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure nicht in das 1-Methylmercapto-4-methyl-anthrachinon übergeführt werden. Hierbei entstanden infolge teilweiser Oxydation und Sulfurierung keine wohlcharakterisierten Produkte. Der Ringschluß mit Schwefelsäure zum Anthrachinon-Derivat (VI) verlief aber glatt bei dem durch Anlagerung von Dimethylsulfat an die Methylmercapto-gruppe von V erhaltenen Sulfoniumsalz. Die wäßrige Lösung des



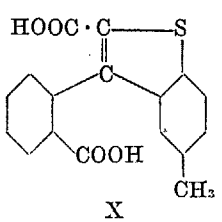
V



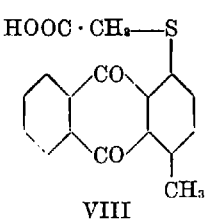
VI



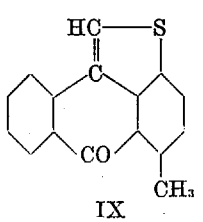
VII



X



VIII



IX

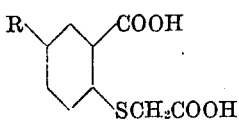
gebildeten *Sulfonium-methylsulfats* schied beim Kochen nach Zusatz von Kaliumchlorid unter Abspaltung von Methyl-chlorid *1-Methylmercapto-4-methyl-anthrachinon* (VI) mit einer Ausbeute von 66% d. Th. aus. Dieses glatt verlaufende Verfahren kann sicherlich unter analogen Verhältnissen bei anderen Thioäthern ebenfalls mit Erfolg angewandt werden. Das als Zwischenprodukt gebildete Sulfonium-methylsulfat wurde aus VI durch Umsatz mit Dimethylsulfat in reinem Zustand gewonnen.

[8]) A. 563, 25 (1949).

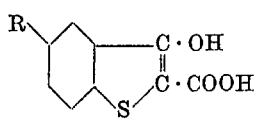
Die Bildung des Thionaphthenringes findet unter gleichen Bedingungen wie eingangs ausgeführt[1]) auch beim Sulfonium-methylsulfat von V statt. Durch Einwirkung siedender Natronlauge erhielten wir daraus mit einer Ausbeute von 75% das *2,3-Dihydro-thionaphthen* VII.

Beim Erwärmen mit Chloressigsäure reagierte das *1-Methylmercapto-4-methyl-anthrachinon* lediglich unter Bildung der *4-Methyl-anthrachinonyl-1-thioglykolsäure* (VIII), die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter gleichzeitiger Decarboxylierung in das *4-Methyl-anthrachino-1-thiophen* (IX) übergeht. Im Gegensatz hierzu bildet die o-(2-Methylmercapto-5-methyl-benzoyl)-benzoesäure V bei der Einwirkung von Chloressigsäure direkt die *o-(2-Carboxy-5-methyl-thionaphthenyl-3)-benzoesäure* X. Das hieraus durch Destillation mit Ätzkalk erhaltene *3-Phenyl-5-methyl-thionaphthen* IIId war durch analytisch nicht erfaßbare Mengen eines orangefarbenen Nebenproduktes gefärbt.

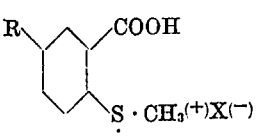
Versuche, ob auch Aryl-thioglykol-o-carbonsäuren (XI) bei Sulfoniumsalz-Bildung zu 3-Oxy-thionaphthen-2-carbonsäuren XII kondensieren, zeigten, daß hierbei unter CO_2-Abspaltung die entsprechenden Dimethyl-



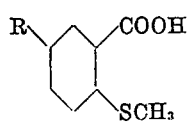
XI



XII



XIII



XIV

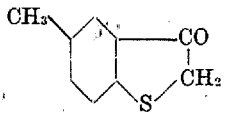
R=H(a), CH_3(b)

(2-carboxy-aryl)-sulfoniumsalze (XIII) gebildet werden. Ihre wäßrigen Lösungen scheiden beim Kochen nach Zusatz von Kaliumchlorid die Methyläther der Thiosalicylsäuren (XIV) aus.

Nach diesen Erfahrungen über die Reaktionsfähigkeit der Monochloressigsäure gegenüber Thiophenoläthern und nachdem uns die in unserer I. Mitteilung beschriebene Darstellung des *1,5-Dimethyl-3-keto-2,3-dihydro-thionaphthenium-methylsulfats* XV gelungen war, haben wir uns eingehender mit der von v. Auwers und Arndt[9]) beschriebenen Bildung von 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf p-Thiokresol-methyläther in Gegenwart von Alumi-

[9]) B. 42, 541 (1909).

niumchlorid beschäftigt. Durch Modifizierung der Arbeitsvorschrift dieser Autoren konnten wir die Bildung des *1,5-Dimethyl-3-keto-2,3-dihydro-thionaphthenium-chlorids* (XV) einwandfrei nachweisen.



XV $CH_3]^+X^-$

$[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S(CH_3)CH_2COCl]^+Cl^-$

XVI

Läßt man p-Thiokresol-methyläther, Chloracetyl-chlorid und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1 : 1,25 : 2 ohne Verdünnungsmittel miteinander reagieren, so erhält man beim Zersetzen des Ansatzes unter Vermeidung von Erwärmung eine klare Lösung des Thionaphtheniumchlorids XV, die beim Erwärmen unter Abspaltung von Methylchlorid *5-Methyl-3-oxy-thionaphthen* ausscheidet. Pikrinsäure fällt aus der kalten Lösung das beständige Pikrat, aus dem durch Wasserdampfdestillation in Gegenwart von verd. Salzsäure das 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen mit einer Ausbeute von 85% gewonnen werden konnte.

Bei Anwendung von nur 1 Mol $AlCl_3$ unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen ging die Ausbeute an 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen auf weniger als $^1/_{10}$ der in Gegenwart von 2 Mol $AlCl_3$ erhaltenen Ausbeute zurück. Arbeitet man zunächst mit einem Mol und fügt das zweite dem Ansatz erst später hinzu, so wird ebenfalls nicht die Ausbeute wie bei direkter Anwendung von 2 Mol $AlCl_3$ erreicht. Aus den wäßrigen Lösungen solcher Ansätze fällte Pikrinsäure *Dimethyl-p-tolyl-sulfoniumpikrat*. Dieses Sulfoniumsalz ist durch CO_2-Abspaltung aus dem Verseifungsprodukt des durch primäre Addition von Chloracetylchlorid an p-Thiokresol-methyläther gebildeten Sulfonium-chlorids XVI entstanden. Daß primär gebildetes Sulfoniumchlorid XVI nach Zusatz des zweiten Mols Aluminiumchlorid nicht mehr bzw. nur sehr schwer in das Thionaphtheniumchlorid XV übergeht, ist durchaus verständlich, wird doch die Reaktionsfähigkeit des p-Thiokresol-methyläthers für die Friedel-Craftssche Reaktion durch die erfolgte Sulfoniumsalz-Bildung so gut wie aufgehoben, zum mindesten aber sehr stark herabgesetzt. Vorbedingung für die Erzielung guter Ausbeuten an 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen aus p-Thiokresol-methyläther und Chloracetyl-chlorid ist also, daß die primäre Bildung des Sulfoniumsalzes XVI vermieden wird.

Dem Leiter des Zentral-Laboratoriums der Höchster Farbwerke, Herrn Dr. H. Greune, danken wir herzlich für die Überlassung einer größeren Menge p-Toluolsulfochlorid.

Beschreibung der Versuche

Aryl-thioglykolsäuren aus Alkyl-aryl-sulfiden

Die Sulfide wurden mit der 3-4fachen Menge Chloressigsäure im siedenden Wasserbad zusammengeschmolzen und sodann noch 8—10 Stunden weiter erhitzt. Das dabei entweichende Gas verbrannte mit der charakteristisch grüngesäumten Flamme des Methylchlorids. Beim Versetzen des Ansatzes mit Wasser blieben die gebildeten Thioglykolsäuren mit einer Ausbeute von 80% d. Th. zurück. Die auf diese Weise aus *Thioanisol, p-Thiokresol-methyläther, p-Thio-*

kresol-äthyläther und *β-Thionaphthol-methyläther* erhaltenen *Aryl-thioglykolsäuren* besaßen die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte und waren mit in der üblichen Weise aus den entsprechenden Mercaptanen und Chloressigsäure erhaltenen Vergleichspräparaten identisch. Mit *p-Ditolyl-sulfid* reagierte Chloressigsäure nicht.

In dem Filtrat eines 8 Stunden erhitzten Ansatzes von 2,3 g p-Thiokresolmethyläther und 4,7 g Chloressigsäure fielen nach Abfiltrieren der ausgeschiedenen 2,4 g *p-Tolyl-thioglykolsäure* auf Zusatz wäßriger Pikrinsäurelösung 0,4 g *Dimethyl-p-tolyl-sulfoniumpikrat* aus. Schmp. nach Umkristallisieren aus Methanol 150—151°. Eine Mischprobe mit einem aus einer wäßrigen Lösung von *Dimethyl-p-tolyl-sulfonium-methylsulfat*[10]) gefällten Präparat schmolz bei der gleichen Temperatur.

$C_9H_{13}S \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$ (381,3) Ber. S 8,41 Gef. S 8,47

Als Nebenreaktion findet unter den angewandten Bedingungen also auch Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Kation des Zwischenproduktes $CH_3S(+)(CH_2COOH)C_6H_4 \cdot CH_3$ statt. Das *Pikrat* dieser Base fiel aus der wäßrigen Lösung des durch 30 Minuten langes Erwärmen eines äquimolekularen Gemisches von p-Tolyl-thioglykolsäure und Dimethylsulfat erhaltenen Methylsulfats auf Zusatz wäßriger Pikrinsäurelösung. Nach Umkristallisieren aus Methanol schmilzt es unter CO_2-Entwicklung bei 141°.

$C_{10}H_{13}O_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$ (425,3) Ber. N 9,88 Gef. N 10,03

Die Lösung des *Methylsulfats* in gesättigter Kaliumchloridlösung scheidet beim Sieden unter Abspaltung von Methylchlorid p-Tolyl-thioglykolsäure aus.

Über die Reaktionsfähigkeit von Bromaceton und ω-Brom-acetophenon gegenüber Alkyl-aryl-sulfiden und ihren o-Acyl-verbindungen sind Versuche zur Zeit im Gange.

Thionaphthen-2-carbonsäuren (II) aus (o-Acyl-aryl)-alkylsulfiden und ihre Decarboxylierung

Die (o-Acyl-aryl)-alkylsulfide wurden in der Regel mit der 3-4fachen Menge Chloressigsäure 10 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Unter Entweichen von Alkylchlorid scheiden sich schon hierbei die gebildeten schwerlöslichen Thionaphthen-2-carbonsäuren aus. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser versetzt und die überschüssige Chloressigsäure durch Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser entfernt. Die farblosen Thionaphthen-2-carbonsäuren zeigen mit conc. Schwefelsäure nicht mehr die Halochromie der Ausgangsketone. Die entsprechenden Thionaphthene (III) wurden in der üblichen Weise durch Abdestillieren aus einem innig verriebenen Gemisch der reinen Säuren mit der doppelten Menge Calciumhydroxyd gewonnen.

5-Methyl-thionaphthen-2-carbonsäure (IIa). Aus 8,5 g *2-Methylmercapto-5-methyl-benzaldehyd*[11]) 8,7 g (88% d. Th.). Aus Methylalkohol farblose Nädelchen vom Schmp. 217—218°.

$C_{10}H_8O_2S$ (192,2) Ber. S 16,68 Gef. S 16,62

[10]) K. v. Auwers und F. Arndt, B. 42, 2713 (1909).

[11]) A. 563, 22 (1949).

5-Methyl-thionaphthen (IIIa). Aus 8,7 g Säure 6 g (90% d. Th.). Das mit Wasserdampf destillierte Präparat war rein. Derbe farblose Kristalle oder Blättchen aus eisgekühltem Petroläther von typischem, naphthalinartigem Geruch. Schmp. 36,5°. v. Auwers[12]) gibt als Schmp. eines durch Reduktion von 5-Methyl-3-oxythionaphthen erhaltenen Präparates 19—22° an.

C_9H_8S (148,2) Ber. C 72,93 H 5,44 S 21,63
Gef. » 72,86 » 5,50 » 21,77

Pikrinsäure-Verb. Schmp. 110,5—111°, gelbe verfilzte Nädelchen aus Methylalkohol.

$C_9H_8S \cdot C_6H_3O_7N_3$ (377,3) Ber. N 11,14 Gef. N 11,15

3,5-Dimethyl-thionaphthen-2-carbonsäure (IIb). Aus 5,4 g o-Aceto-p-thiokresol-methyläther 4,8 g (78% d. Th.). Kleine derbe Kristalle aus Eisessig, die bei 262° (Zers.) schmelzen.

$C_{11}H_{10}O_2S$ (206,3) Ber. S 15,54 Gef. S 15,55

Durch Destillation von 0,9 g Säure mit 1,8 g Ätzkalk erhielten wir 0,6 g *3,5-Dimethyl-thionaphthen*. Es wurde durch Herstellung seiner bereits in der ersten Mitteilung beschriebenen Pikrinsäure-Verb. vom Schmp. 113—114° identifiziert[13]).

Der Äthylester (Schmp. 59—60°) wurde sowohl durch Umsatz von o-Aceto-p-thiokresol-methyläther mit Chloressigsäure-äthylester als auch durch Veresterung der Säure IIb mit Alkohol und Schwefelsäure gewonnen[14]).

o-Aceto-p-tolyl-thioglykolsäure. Die Lösung von 3,3 g *o-Aceto-p-thiokresol*[15]) in 10 ccm 2 n-Natronlauge wurde in der üblichen Weise mit 1,9 g Chloressigsäure umgesetzt und die durch Zusatz verd. Salzsäure gefällte Säure durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Zersp. 155,5—156,5°.

$C_{11}H_{12}O_3S$ (224,3) Ber. C 58,91 H 5,39 S 14,30
Gef. » 58,69 » 5,27 » 14,26

Die Lösung in conc. Schwefelsäure ist im Gegensatz zu der der Säure IIb intensiv orangefarben. Beim Erhitzen von 0,3 g auf 160—170° wurden Wasser und Kohlendioxyd abgespalten. Der nach 20 Minuten langem Erhitzen erhaltene, größtenteils ölige Rückstand hinterließ nach Aufnehmen mit Äther wenig unveränderte Säure IIb. Das in Äther gelöste Öl konnte in eine Pikrinsäureverbindung vom Schmp. 113—114° übergeführt werden, die mit der des 3,5-Dimethyl-thionaphthens[13]) identisch war.

3-Äthyl-5-methyl-thionaphthen-2-carbonsäure (IIc). Aus 11,1 g o-Propio-p-thiokresol-methyläther 11,5 g (91% d. Th.). Aus Methylalkohol verfilzte Nädelchen vom Schmp. 208—209°.

$C_{12}H_{12}O_2S$ (220,3) Ber. S 14,80 Gef. S 14,55

3-Äthyl-5-methyl-thionaphthen (IIIc). Aus 15 g Säure IIc 10 g farbloses naphthalinartig riechendes Öl. Sdp. 145°/17 mm.

$C_{11}H_{12}S$ (176,3) Ber. S 18,19 Gef. S 18,30

---

[12]) A. 408, 283 (1915).
[13]) A. 563, 28 (1949).
[14]) Nähere Angaben hierüber und auch über den Umsatz von o-Aceto-p-thiokresol-äthyläther mit Chloressigsäure in der Diplomarbeit von Karl Schneider, Gießen 1949.
[15]) F. Krollpfeiffer und H. Schultze, B. 58, 1668 (1925).

Die aus methylalkoholischer Lösung gewonnene *Pikrinsäure-Verb.* schmolz von 87 bis 88° und war, wie der Schmp. einer Mischprobe zeigte, mit einem aus 5-Methyl-3-oxythionaphthen und Äthylmagnesiumbromid dargestellten Vergleichspräparat[16]) identisch.

3-Phenyl-5-methyl-thionaphthen-2-carbonsäure (IId). Aus 3 g o-Benzoyl-p-thiokresol-methyläther 3 g (90% d. Th.). Farblose derbe Kristalle aus Eisessig. Zersp. 260°.

$C_{16}H_{12}O_2S$ (268,3) Ber. S 11,95 Gef. S 11,84

3-Phenyl-5-methyl-thionaphthen (IIId). Aus 12,5 g Säure 9,8 g Öl, wovon bei 1 mm 2,8 g von 154 bis 160°, 5,5 g von 160 bis 162° übergingen. Sdp. der nach nochmaliger Fraktionierung erhaltenen Hauptmenge 162°/1 mm. Farbloses Öl, aus dem keine Pikrinsäure-Verb. gewonnen werden konnte. Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure violett.

$C_{15}H_{12}S$ (224,31) Ber. S 14,29 Gef. S 14,21

Aceto-β-thionaphthol-methyläther[17]). Nach Abklingen der beim Versetzen einer Lösung von 15 g β-Thionaphthol-methyläther und 6,9 g Acetylchlorid in 60 ccm CS_2 mit 11,6 g $AlCl_3$ eintretenden lebhaften Reaktion wird noch 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel enthält danach noch 2,7 g unveränderten β-Thionaphthol-methyläther und wird von der braunroten $AlCl_3$-Verbindung des Reaktionsproduktes abgegossen. Beim Behandeln des bei der Zersetzung der letzteren hinterbleibenden Rohproduktes mit Äther erhält man 4,7 g eines Produktes, das aus Eisessig oder Methylalkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 119—120° kristallisiert.

$C_{13}H_{12}OS$ (216,3) Ber. S 14,82 Gef. S 14,85

Durch Vakuumdestillation der vom Äther aufgenommenen öligen Anteile (Sdp. 105—160°/1 mm) kann man weitere Mengen der Substanz erhalten. Die Untersuchung des dabei abgetrennten schwach gelblichen Öles steht noch aus.

Aceto-β-naphthyl-thioglykolsäure[17]). Der bei der üblichen Aufarbeitung eines 17 Stunden erhitzten Ansatzes von 3,1 g Aceto-β-thionaphthol-methyläther und 10 g Chloressigsäure hinterbleibende Rückstand wurde mit 300 ccm Wasser nach Zusatz von 10 ccm verd. Natronlauge aufgekocht, wobei 0,7 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückblieben. Die aus der schwach gelblichen Lösung des Natriumsalzes gefällte Säure (2,8 g = 96% d. Th.) schmolz nach Umkristallisieren aus Methylalkohol von 172 bis 173°.

$C_{14}H_{12}O_3S$ (260,3) Ber. C 64,60 H 4,64 S 12,32
Gef. » 65,06 » 4,71 » 12,39

o-(2-Methylmercapto-5-methyl-benzoyl)-benzoesäure (V). Zu einem Ansatz von 6,9 g p-Thiokresol-methyläther, 7,4 g Phthalsäureanhydrid und 25 ccm Schwefelkohlenstoff fügt man unter kräftigem Schütteln in einer Portion 8,2 g $AlCl_3$. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wird der Schwefelkohlenstoff von dem ausgeschiedenen Zwischenprodukt abgegossen, dieses mit Eis zersetzt und nicht umgesetzter p-Thiokresol-methyläther mit Wasserdampf abdestilliert. Ausbeute 8,2 g. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 175—176°. Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure orangerot.

$C_{16}H_{14}O_3S$ (286,3) Ber. S 11,20 Gef. S 11,16

---

[16]) A. 563, 29 (1949).
[17]) Nach Versuchen von G. Scriba.

Dimethyl-2-(2'-carboxy-benzoyl)-4-methyl-phenyl-sulfonium-methylsulfat. Das durch einstündiges Erwärmen von 14 g V mit 12,6 g Dimethylsulfat erhaltene viskose Methylsulfat kristallisiert beim Verreiben mit abs. Äther und schmilzt nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther bei 171—172° (Zers.). Ausbeute 16,3 g.

$C_{18}H_{20}O_7S_2$ (412,5) Ber. S 15,55 Gef. S 15,72

3,3-(o-Carboxy-phenyl)-methoxy-5-methyl-2,3-dihydro-thionaphthen (VII). Nach 5 Minuten langem Sieden eines Ansatzes von 9,2 g Sulfonium-methylsulfat von V und 150 ccm 2 n-Natronlauge fällt das Reaktionsprodukt beim Ansäuern zunächst amorph. Es wird beim Verreiben mit Methylalkohol kristallin. Ausbeute 5,0 g (75% d. Th.). Schmp. nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther 148—151°. Keine Halochromie mit conc. Schwefelsäure.

$C_{17}H_{16}O_3S$ (300,4) Ber. C 67,98 H 5,37 OCH_3 10,33
Gef. » 68,16 » 5,17 » 10,29

Sechsstündiges Kochen mit verd. Salzsäure bewirkte keine Bildung des entsprechenden Thionaphthens. Auch die Anwendung von Eisessig-HCl führte nicht zum Ziel.

1-Methylmercapto-4-methyl-anthrachinon (VI). Die 1 Stunde auf 160° erhitzte Lösung von 18 g Methylsulfat von V in 130 g conc. Schwefelsäure wird nach Verdünnen mit dem 3-4fachen Vol. Wasser mit Kaliumchlorid heiß gesättigt und sodann bis zur Beendigung der Ausscheidung des *Anthrachinons* VI unter Rückfluß gekocht. Ausbeute 7,7 g (66% d. Th.). Aus Eisessig orangefarbene Nadeln vom Schmp. 177—178°.

$C_{16}H_{12}O_2S$ (268,3) Ber. S 11,95 Gef. S 12,13

Dimethyl-4-methyl-anthrachinonyl-1-sulfonium-methylsulfat. Das durch einstündiges Erwärmen gleicher Mengen von VI und Dimethylsulfat erhaltene gelbe Rohprodukt kristallisiert aus Methylalkohol-Äther in blaßgelben Stäbchen vom Zersp. 178°.

$C_{18}H_{18}O_6S_2$ (394,4) Ber. S 16,26 Gef. S 16,22

4-Methyl-anthrachinonyl-1-thioglykolsäure (VIII). Das aus 10 g VI und Chloressigsäure erhaltene Rohprodukt wird mit stark verd. Natronlauge aufgekocht und die orangefarbene Lösung von unverändertem Ausgangsmaterial (3 g) durch Filtration getrennt. Die aus dem Filtrat mit Salzsäure gefällte Thioglykolsäure (6 g) kristallisierte aus Eisessig in gelben Nadeln vom Zersp. 247—248°.

$C_{17}H_{12}O_4S$ (312,3) Ber. C 65,35 H 3,87 S 10,27
Gef. » 65,62 » 4,10 » 10,30

4-Methyl-anthrachino-1-thiophen (IX). Nach zweistündigem Sieden eines Ansatzes von 0,5 g Thioglykolsäure VIII und 10 ccm Essigsäureanhydrid wurde das nach Verseifen des Essigsäureanhydrids mit Wasser ausgeschiedene Rohprodukt zur Entfernung von unveränderter Thioglykolsäure mit verd. Natronlauge ausgekocht. Ausbeute 0,4 g. Aus Eisessig hellgelbbraune Nadeln vom Schmp. 213—214°. Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure orangerot[18]).

$C_{16}H_{10}OS$ (250,3) Ber. C 76,77 H 4,03 S 12,80
Gef. » 76,77 » 4,09 » 13,08

[18]) L. Gattermann, A. 393, 190 (1912).

o-(2-Carboxy-5-methyl-thionaphthenyl-3)-benzoesäure (X). Die aus 9 g von V und Chloressigsäure erhaltenen 7,5 g Rohprodukt wurden nach Auskochen mit wenig Eisessig aus 50proc. Essigsäure umkristallisiert. Zersp. 286—287°.

$C_{17}H_{12}O_4S$ (312,3) Ber. S 10,27 Gef. S 10,29

Bei der Destillation von 6,5 g mit 13 g Ätzkalk gingen 3,4 g eines braunen Öles über, aus dem sich 0,03 g einer gelben festen Substanz abschieden, die beim Aufnehmen mit Äther zurückblieb. Letztere kristallisierte aus Pyridin in feinen gelben Nädelchen vom Zersp. 350°. Bei der Destillation des Öles gingen 0,5 g von 154 bis 156°/1 mm und 0,7 g bei 156°/1 mm über. Orangefarbenes Öl von der Zusammensetzung des *3-Phenyl-5-methyl-thionaphthens* (III d).

$C_{15}H_{12}S$ (224,3) Ber. C 80,31 H 5,39 S 14,29
Gef. » 80,30 » 5,64 » 14,24

Auch die violette Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure stimmt mit der Lösungsfarbe der aus IId erhaltenen Verbindung überein.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Aryl-thioglykol-o-carbonsäuren

Das durch 22stündiges Erwärmen einer Mischung von 8,5 g *Phenyl-thioglykol-o-carbonsäure* (XIa) mit 5,1 g Dimethylsulfat im siedenden Wasserbad erhaltene viskose Methylsulfat (XIIIa) wurde durch Umfällen aus Methanol-Äther gereinigt (10 g). Nach halbstündigem Kochen seiner Lösung in 60 ccm heißgesättigter Kaliumchloridlösung wurde der erkaltete Ansatz mit verd. Natronlauge versetzt. Der hierbei verbleibende Rückstand (1,4 g) war der Methylester der *S-Methyl-thiosalicylsäure* (XIVa), der nach der Destillation mit Wasserdampf oder nach Umkristallisieren aus Methanol bei 66—67° schmolz (Friedländer[19]) 71°). Aus der alkalischen Lösung fällte verd. Salzsäure noch durch XIa verunreinigte *Säure* XIVa, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den von F. Arndt[20]) angegebenen Schmp. 169—170° besaß. Die gleiche Säure entstand bei der Verseifung des erhaltenen Methylesters vom Schmp. 66—67° mit siedender verd. Natronlauge.

Durch sechsstündiges Erhitzen von 0,75 g S-Methyl-thiosalicylsäure mit 3 g Chloressigsäure auf 100° erhielt man 0,65 g *Phenyl-thioglykol-o-carbonsäure*, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser den von Friedländer[20]) angegebenen Schmp. 216—217° besaß. Bildung des 3-Oxy-thionaphthens bzw. seiner 2-Carbonsäure findet also auch unter diesen Bedingungen nicht statt. Von der Wiedergabe experimenteller Einzelheiten analog verlaufener Versuche mit p-Tolyl-thioglykol-o-carbonsäure XIb sei an dieser Stelle abgesehen[14]).

1,5-Dimethyl-3-keto-2,3-dihydro-thionaphthenium-chlorid XV

Die durch Versetzen einer gekühlten Suspension von 4,5 g $AlCl_3$ in 2,4 g Chloracetylchlorid mit 2,3 g p-Thiokresol-methyläther erhaltene dunkelrote Lösung färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter plötzlichem Einsetzen heftiger HCl-Entwicklung gelb und später wieder dunkler. Der 15 Minuten erwärmte Ansatz wird durch Einrühren in Eiswasser unter Vermeidung von Erwärmung zersetzt, wobei 0,5 g fester Rückstand nicht in Lösung gingen. Aus dem Filtrat hiervon fällte wäßrige Pikrinsäure 4,2 g eines zunächst schmierigen, beim Stehen aber bald erstarrenden *Pikrates*. Zur Reinigung wurde es nach vorherigem

[19]) A. 351, 402 (1907).
[20]) B. 59, 1079 (1926).

Auskochen mit Methylalkohol aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert. Derbe gelbe Kristalle, die unter Dunkelfärbung bei 154—155° schmelzen. Nach Schmp. und dem einer Mischprobe war es identisch mit dem aus einer wäßrigen Lösung des in der ersten Mitteilung beschriebenen 1,5-Dimethyl-3-keto-2,3-dihydro-thionaphthenium-methylsulfats gefällten Pikrat XV.

$C_{10}H_{11}OS \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$ (407,3) Ber. C 47,17 H 3,22 S 7,81
Gef. » 47,25 » 3,29 » 7,87

Ansätze, die direkt nach Abklingen der heftigen HCl-Entwicklung, also ohne anschließendes weiteres Erwärmen aufgearbeitet wurden, lieferten ein reineres Pikrat XV. Die Ausbeute war aber um $^1/_3$ geringer. Bei der Wasserdampfdestillation von 1,7 g des in verd. Salzsäure suspendierten Pikrates gingen 0,6 g 5-Methyl-3-oxythionaphthen über.

Aus der in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Lösung des Thionaphtheniumchlorids XV kann man mit Wasserdampf das 5-Methyl-3-oxythionaphthen direkt abtreiben. Ausbeute beim gleichen Ansatz 1,3 g. Aus dem Filtrat der im Destillationskolben verbliebenen wäßrigen Lösung von geringen Mengen Harz fällte wäßrige Pikrinsäure 0,2 g *Dimethyl-p-tolyl-sulfoniumpikrat*[21]). Dieses Sulfoniumsalz entsteht in wesentlich größerer Menge, wenn man die beschriebenen Ansätze statt mit 2 Mol $AlCl_3$ nur unter Anwendung von einem Mol durchführt. Bei der Aufarbeitung eines solchen Ansatzes direkt nach dem Abklingen der ersten heftigen Reaktion hinterblieben 0,9 g in Wasser unlöslicher Rückstand. Aus dem Filtrat hiervon fällte Pikrinsäure 3,6 g Dimethyl-p-tolyl-sulfoniumpikrat, dem nur geringe Mengen Thionaphthenium-pikrat (XV) beigemengt waren. Letzteres konnte durch seine schwerere Löslichkeit in Methylalkohol abgetrennt werden.

Über tertiäre Oxoniumsalze III[1])

Die Anlagerung von Äthern an Epichlorhydrin

Von *Hans Meerwein, Ulrich Eisenmenger* und *Horst Matthiae*

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg)

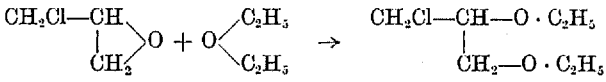
(Eingelaufen am 14. November 1949)

Unter der Voraussetzung, daß die Borfluorid-ätherate $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O\cdots BF_3$, die man als Anhydride der stark sauren Borfluorid-alkoholate $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!O\cdots BF_3$ betrachten kann[2]), den Charakter und die Reaktionsfähigkeit von Säureanhydriden besitzen würden, versuchte der eine von uns mit E. Kroning[3]) vor einiger Zeit mit ihrer Hilfe Äther an Äthylenoxyde, speziell

[21]) s. S. 145.
[1]) 1. und 2. Mitteilng: J. pr. Ch. (2) **147**, 257 (1937), **154**, 83 (1939).
[2]) H. Meerwein und W. Pannwitz, J. pr. Ch. (2) **141**, 123 (1934).
[3]) Diss. Marburg, 1936.

an Epichlorhydrin zu addieren. Die Reaktion verlief jedoch in anderer Richtung und führte zur Entdeckung der seit langem vergeblich gesuchten tertiären Oxoniumsalze $[R_3O]X$.

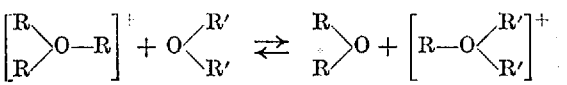
Nun ist uns die Durchführung dieser durch die einfache Gleichung



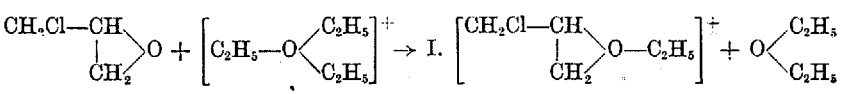
wiederzugebenden Reaktion doch gelungen, und zwar unter der katalytischen Mitwirkung tertiärer Oxoniumsalze.

Die so einfach erscheinende Reaktion verläuft recht kompliziert, worauf schon der eigenartige Katalysator hindeutet, der nicht durch andere ersetzt werden kann. Sie ist nur verständlich auf Grund einer genauen Kenntnis der Eigenschaften der tertiären Oxoniumsalze.

Die tertiären Oxoniumsalze unterscheiden sich in charakteristischer Weise von sämtlichen bisher bekannten peralkylierten Oniumsalzen durch die überraschende Leichtigkeit, mit der einer der drei Liganden vom Sauerstoffatom als Kation abgelöst und auf andere Verbindungen übertragen wird, sofern sie ein zur Aufnahme des Alkylions befähigtes unverbundenes Elektronenpaar besitzen. *Die Trialkyloxonium-ionen verhalten sich daher in vieler Beziehung wie freie Alkyl-kationen*, ganz ähnlich wie das Hydroxonium-ion die Eigenschaften des freien Wasserstoff-ions zeigt. Diese leichte Ablösbarkeit einer Alkylgruppe äußert sich in besonders auffälliger Weise, wenn man zu einem Trialkyl-oxonium-salz einen Äther mit anderen Alkylgruppen hinzufügt. In diesem Falle erfolgt innerhalb kürzester Zeit bis zu einem bestimmten Gleichgewicht ein Überspringen einer Alkylgruppe bzw. eines Alkylions vom Trialkyloxonium-ion auf das Äthermolekül unter Bildung eines neuen Trialkyloxonium-ions, gemäß folgendem allgemeinen Schema

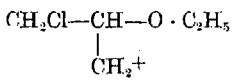


Eine Reaktionsfolge dieser Art vollzieht sich nun auch bei der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Anlagerung von Äthern an Epichlorhydrin. Zunächst entsteht aus dem Epichlorhydrin und dem als Katalysator verwandten Triäthyloxonium-salz gemäß folgender Umsetzung:

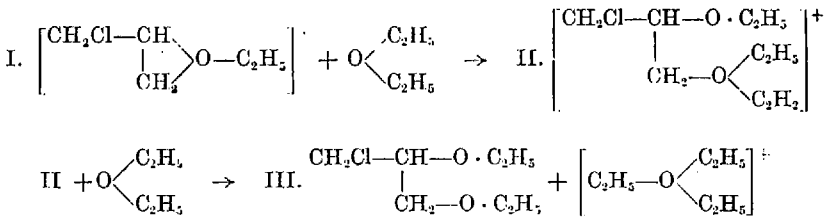


ein neues tertiäres *Oxonium-ion* (I), in dem die Bindung zwischen dem O-Atom und der CH_2-Gruppe infolge der bestehenden Ringspannung

ganz besonders stark gelockert ist. Das Oxonium-ion zeigt also die Neigung als *Alkyl-kation* der Formel



zu reagieren, wobei berücksichtigt ist, daß auf Grund zahlreicher Additions-reaktionen des Epichlorhydrins, der dreigliedrige Ring zwischen dem O-Atom und der CH_2-Gruppe leichter aufgespalten wird als zwischen dem O-Atom und der CH-Gruppe[4]). In Form dieses Kations addiert sich das Oxonium-ion I an den im großen Überschuß angewandten Äther unter Bildung des *Oxonium-ions* II, das sich dann mit einem zweiten Äthermolekül unter Bildung des *γ-Chlorpropylen-glykol-diäthyläthers* III und Rückbildung des Triäthyloxonium-ions umsetzt:

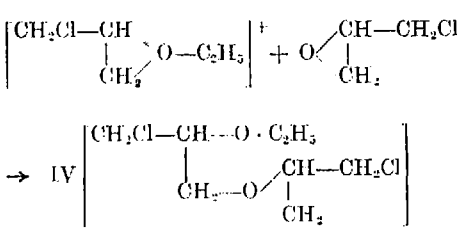


Als Katalysator verwendeten wir bei den meisten Versuchen das *Triäthyl-oxonium-borfluorid* $[(C_2H_5)_3O]BF_4$, wobei die äußeren Erscheinungen in jeder Hinsicht den entwickelten Vorstellungen entsprechen. Bei Zugabe des Epichlorhydrins zu der ätherischen Suspension des Triäthyl-oxoniumborfluorids verflüssigt sich letzteres zunächst und geht teilweise in Lösung, um sich gegen Ende der Reaktion in schön krystallisierter Form, qualitativ und quantitativ unverändert wieder abzuscheiden. *Das Triäthyl-oxonium-borfluorid wirkt also als echter Katalysator.* Damit stets ein möglichst großer Überschuß an Äther mit dem Epichlorhydrin zusammentrifft, wurde letzteres sehr langsam in die siedende ätherische Suspension des Oxonium-salzes eingetropft.

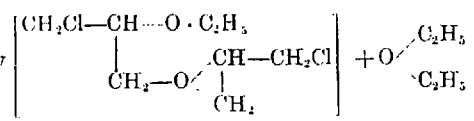
[4]) So führt die Anlagerung von HCl an Epichlorhydrin zum α,α'-Dichlorhydrin (Darmstädter A. 48, 122 (1842)), die Anlagerung von Alkoholen zu γ-Chlorpropylenglykol-α-alkyläthern (Fourneau und Ribas Bl. (4) 39, 1584 (1926)), die Anlagerung von Blausäure zum γ-Chlor-β-oxy-buttersäurenitril (Lespieau, Bl. (3) 33, 462 (1923)), die Anlagerung von Säurechloriden zu den Estern des α,α'-Dichlorhydrins (B. Sjöberg, C. 1942 II, 25), die Anlagerung von Eisessig in Gegenwart von $FeCl_3$ oder BF_3 zum γ-Chlorpropylenglykol-α-acetat (Knoevenagel, A. 402, 137 (1914) und eigene Beobachtung). Daß beim Erhitzen des Epichlorhydrins mit Eisessig auf 175° nach Bigot (A. ch. (6) 22, 489 [1891]) ein Gemisch der beiden isomeren Acetate erhalten wird, ist darauf zurückzuführen, daß sich das α-Acetat unter diesen Reaktionsbedingungen in das β-Acetat umlagert (eigene Beobachtung).

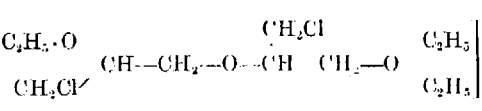
Die Reaktion verläuft auch bei der Siedetemperatur des Äthers verhältnismäßig langsam. Ihr Ablauf wurde durch eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Epichlorhydrins verfolgt, die darauf beruht, daß dasselbe durch eine n/2-Bromwasserstoff-Eisessiglösung innerhalb weniger Minuten zum α,γ-Chlorbromhydrin aufgespalten wird. Die nicht angelagerte Bromwasserstoffsäure wurde argentometrisch nach Volhard zurücktitriert. Die Versuche wurden mit Diäthyläther und Di-n-propyläther unter Verwendung von Triäthyl- bzw. Tri-n-propyl-oxoniumborfluorid als Katalysator durchgeführt. Die Ausbeute an *γ-Chlorpropylenglykol-diäthyläther* betrug im besten Fall 43%, diejenige an dem entsprechenden *-di-n-propyläther* 12,2% d. Th.

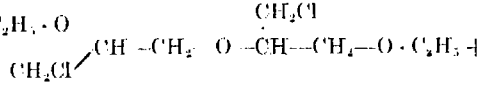
Neben diesen Äthern bilden sich in mehr oder weniger reichlicher Menge höhermolekulare Produkte, die durch Zusammenlagerung von 2, 3 oder mehr Molekülen Epichlorhydrin mit einem Molekül Äther entstanden sind; sie besitzen also die allgemeine Zusammensetzung $(C_3H_5Cl)_n R_2O$. Ihre Entstehung kommt so zustande, daß sich das Oxonium-ion I in der aufgespalteten Form, d. h. als Kation, nicht an ein Äthermolekül, sondern an ein zweites Epichlorhydrin-molekül addiert unter Bildung des Oxonium-ions IV:



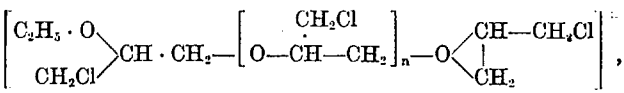
Letzteres setzt sich dann mit dem überschüssigen Äther in der oben beim Oxonium-ion I geschilderten Weise um, unter Rückbildung des als Katalysator verwendeten Oxoniumsalzes:



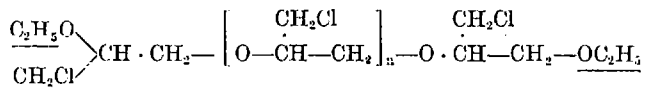




Die Anlagerung des Oxonium-ions IV an weitere Epichlorhydrinmoleküle führt zu höhermolekularen Oxonium-ionen der allgemeinen Formel



aus denen durch darauffolgende gleichartige Umsetzung mit Äther höhermolekulare Poly-äther der allgemeinen Formel



entstehen. Es handelt sich also bei diesen Verbindungen um *echte, kettenförmige Polymerisationsprodukte des Epichlorhydrins, bei denen an die Enden der Kette ein Molekül Äther addiert ist.*

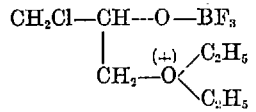
Je größer der Äther-Überschuß ist, und je langsamer das Epichlorhydrin zutropft, um so größer ist die Ausbeute an den niedrigmolekularen Produkten. Dies zeigt deutlich die folgende Zusammenstellung einiger Versuchsergebnisse:

Anlagerung von Diäthyläther an Epichlorhydrin. Angewandt 1 Mol Epichlorhydrin = 93 g; Katalysator Triäthyloxonium-borfluorid; Temperatur des siedenden Äthers

Vers. Nr.	Angewandte Menge		Eintropfdauer in Stdn.	Versuchsdauer in Stdn.	Ausbeute an Poly-äthern							
					monomer		dimer		trimer		polymer	
	Äther in ccm	Oxoniumsalz in g			g	71°/12 Proc.	g	152°/12 Proc.	g	180° Proc.	g	Proc.
1.	100	8	4	39	27	16	22	17	14	12	47	50
2.	100	8	5	24	26	15,6	22	17	15	12,8	43	44
3.	400	8	25	84	43	25,9	27	21	18	15,4	27	29,4
4.	600	12	15	60	57	34,2	29,5	23	23	7,7	28,5	30
5.	1100	20	—	289	72	43	35	27	13	11	13	14
6.	400	20	3	89	73	43	41	31,5	13	11	9	10

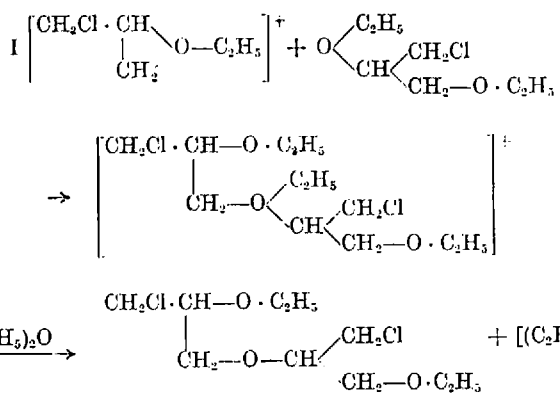
In Vers. Nr. 2 wurde das aus Vers. Nr. 1 wiedergewonnene Oxoniumsalz als Katalysator verwandt, um zu zeigen, daß es sich um eine echte katalytische Reaktion handelt. In Vers. Nr. 6 gelangte das von H. Meer-

wein und H. Gold[5]) durch Einwirkung von Borfluorid-ätherat auf Epichlorhydrin bei —80° dargestellte betainartige innere Oxoniumsalz der Formel



zur Anwendung. Es ist reaktionsfähiger als das Triäthyl-oxoniumborfluorid und wirkt daher energischer. Da das Triäthyl-oxoniumborfluorid bzw. das innere Oxoniumsalz sehr rasch aus Borfluorid-ätherat und Epichlorhydrin entsteht, ist es selbstverständlich, daß man die Anlagerung von Äther an Epichlorhydrin auch in der Weise bewirken kann, daß man, ohne das entstehende Oxoniumsalz zu isolieren, *überschüssiges* Epichlorhydrin in eine siedende ätherische Lösung von Borfluorid-ätherat eintropfen läßt. Auf diese Weise erhielten wir den *γ-Chlorpropylenglykol-diäthyläther* in einer Ausbeute von 55,5 % d. Th. neben 24,8 % des dimeren und 9,8 % des trimeren Polyäthers.

Die Bildung der höhermolekularen Äther kann und wird sicherlich z. T. auch in der Weise zustande kommen, daß sich die entstehenden mono-, di- und trimeren Poly-äther in der oben geschilderten Weise an das aus dem Epichlorhydrin entstehende Oxonium-ion I addieren, z. B.

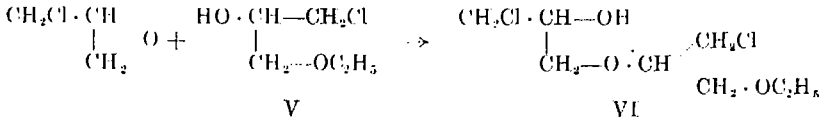


In der Tat verläuft die Umsetzung des γ-Chlorpropylen-glykoldiäthyläthers mit Epichlorhydrin unter Mitwirkung von Triäthyl-oxonium-borfluorid als Katalysator recht glatt. In einem Fall wurden nahezu 70% an dimolekularem Polyäther erhalten. In anderen Fällen waren neben 30—40% des dimeren etwa 20% an trimerem Äther entstanden. Die Umsetzung verläuft dadurch verhältnismäßig rasch, daß sich das Oxoniumsalz in dem γ-Chlorpropylenglykol-

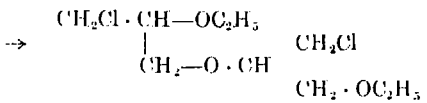
[5]) J. pr. Ch. [2] 154, (1939).

diäthyläther bei der Reaktionstemperatur von 30—40° auflöst. Beim Erkalten krystallisiert das ursprüngliche Triäthyl-oxonium-borfluorid, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugten, unverändert wieder aus.

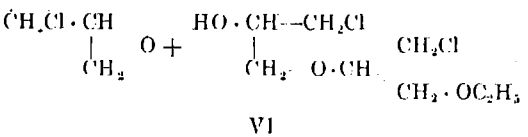
Zum Zwecke der Konstitutions-aufklärung haben wir die beiden Anfangsglieder der polymer-homologen Reihe der Poly-äther VII und IX auf folgendem durchsichtigem Wege aufgebaut:



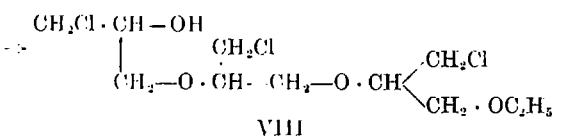
V VI



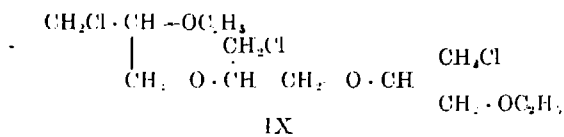
VII



VI



VIII



IX

Die Anlagerung der Alkohole V und VI an Epichlorhydrin gelingt mit wasserfreier Flußsäure als Katalysator[6]). Die Äthylierung der Oxy-äther VI und VIII erfolgte mit Hilfe von Triäthyl-oxonium-borfluorid[7]). Andere Äthylierungsmittel kommen bei der Leichtigkeit, mit der die Oxyäther unter dem Einfluß alkalischer Agentien Salzsäure abspalten, nicht in Frage.

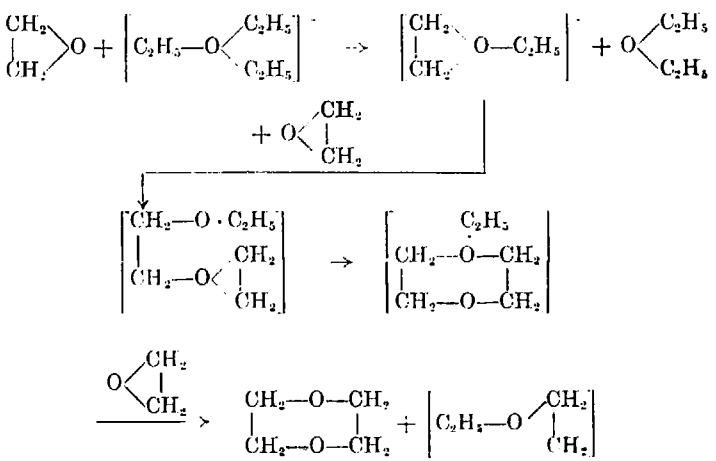
[6]) Die wasserfreie Flußsäure hat sich ganz allgemein als recht brauchbarer Katalysator für die Anlagerung von Alkoholen an Epichlorhydrin erwiesen. Vor der sonst üblichen Schwefelsäure hat die Flußsäure den Vorteil, daß sie sich nicht an Epichlorhydrin addiert, also nicht im Verlaufe des Versuches verschwindet.

[7]) H. Meerwein und E. Kroning, J. pr. Ch. (2) **147**, 278 (1937).

Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, stimmen die physikalischen Eigenschaften der synthetisch dargestellten Poly-äther mit den bei der Polymerisation des Epichlorhydrins in ätherischer Lösung erhaltenen Produkten gut überein.

		Bei der Polymerisation erhaltener Poly-äther	Synthetisch gewonnener Poly-äther
Dimerer Polyäther	Sdp. d_{20}^{20}	Sdp. 151—152°/$_{14}$ 1,132	Sdp. 151—152°/$_{14}$ 1,133
Trimerer Polyäther	Sdp. d_{20}^{20}	Sdp. 180°/$_{1}$ 1,240	Sdp. 152—154°/$_{0,05}$ 1,239

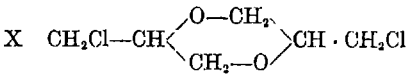
Die Anlagerung von Äther an Äthylenoxyd zum Glykol-diäthyl-äther ist uns bisher nicht gelungen. Bei der Einwirkung von Äthylenoxyd auf eine ätherische Suspension von Triäthyl-oxonium-borfluorid entstand lediglich und in guter Ausbeute *Dioxan*, dessen Bildung man in Anlehnung an die obigen Versuchsergebnisse folgendermaßen formulieren kann:



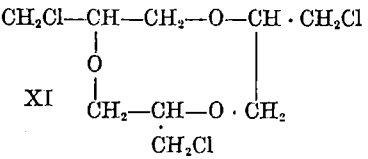
Das unterschiedliche Verhalten des Epichlorhydrins und Äthylenoxyds dürfte darauf beruhen, daß letzteres eine größere Basicität, d. h. eine größere Neigung zur Anlagerung von Alkyl-kationen besitzt, als das Epichlorhydrin. Der Äther tritt daher, wie es in obiger Formulierung zum Ausdruck kommt, als Base gar nicht in Erscheinung.

Auch bei der Anlagerung von Äther an Epichlorhydrin erhält man, namentlich bei Verwendung von Triäthyl-oxonium-hexachloro-antimoniat

als Katalysator als Nebenprodukt geringe Mengen des bereits von Stöhr beschriebenen *Dichlormethyl-dioxans* (X)



X



XI

Dasselbe ist besonders schön krystallisiert und daher leicht zu isolieren, Schmp. 109—110,5°, Sdp. 132—133°/$_{12}$. Trimere ringförmige Verbindungen, wie wir sie bei der Polymerisation des Epichlorhydrins mit tertiären Oxoniumsalzen in *indifferenten* Lösungsmitteln erhielten (XI), haben wir bei den Versuchen in ätherischer Lösung nicht beobachtet. Über die Bildungsbedingungen und die Eigenschaften dieser ringförmigen Polymerisations-produkte des Epichlorhydrins werden wir bei einer späteren Gelegenheit berichten.

Beschreibung der Versuche

Anlagerung von Diäthyläther an Epichlorhydrin mittels Triäthyl-oxonium-borfluorid

Die Versuche wurden in einer dreifach tubulierten Woulffschen Flasche aus Greinerglas durchgeführt. Der eine Seitentubus war mit einem gut wirkenden Intensivkühler, der mittlere mit einem Rührer mit Quecksilberverschluß und der dritte mit einem Tropftrichter mit angesetzter Kapillare oder einer graduierten Mariotteschen Flasche mit Kapillarheber versehen. Durch Wahl verschieden langer und weiter Kapillaren läßt sich die Zutropfgeschwindigkeit beliebig einstellen. Da die Glasschliffe bei der langen Versuchsdauer nicht ätherdicht sind, wurden zu den Versuchen Korkstopfen verwendet, die mit einem Kitt aus Wasserglas, Zinkoxyd und Magnesiumoxyd eingesetzt und gedichtet werden. Die Apparatur ist vor dem Versuch auf absolute Dichtigkeit zu prüfen.

Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs werden fortlaufend Proben entnommen und in ihnen der Gehalt an Epichlorhydrin maßanalytisch mit Hilfe von n/2-Bromwasserstoff-Eisessiglösung bestimmt. Die Brauchbarkeit der Methode geht aus der folgenden Tabelle hervor

Angewandt 10 ccm n/2-HBr-Eisessig; Temp. etwa 20°.

Einwage mg Epichlorhydrin	61,8	80,0	63,3	63,5	79,5	125,2
Dauer der Einwirkung in Stdn.	0,5	1	1	2	3	5
ccm n/2-HBr	3,38	4,30	3,50	3,45	4,25	6,55
gef. mg Epichlorhydrin	62,5	79,5	64,5	64,0	78,7	122,0

Die unverbrauchte Bromwasserstoffsäure wurde argentometrisch nach Volhard zurücktitriert. Wie man sieht, ist die Umsetzung bereits nach ½ Stunde vollständig. Anwesenheit von Äther beeinträchtigt die Methode nicht.

Einer der zahlreich durchgeführten Anlagerungsversuche sei näher beschrieben. Die Ergebnisse der weiteren Versuche sind aus der Tabelle S. 154 zu entnehmen.

Zu einer Suspension von 8 g Triäthyl-oxonium-borfluorid (1/25 Mol) in 100 ccm Äther läßt man unter Rühren 93 g Epichlorhydrin (1 Mol) langsam eintropfen (1 Tropfen in 2 Sek.). Bei den mit mehr Äther durchgeführten Versuchen wurde das Epichlorhydrin mit einem Teil des Äthers verdünnt. Die Anfangstemperatur betrug 29°, sonst bleibt während des ganzen Versuchs durch geeignete Heizung der Äther im gelinden Sieden. Das Oxoniumsalz verflüssigt sich nach einiger Zeit und geht im Verlauf des Versuchs z. T. in Lösung, um sich gegen Ende desselben quantitativ wieder abzuscheiden. Die Eintropfdauer betrug 4 Stunden. Der Epichlorhydrin-Gehalt betrug nach Beendigung des Eintropfens 36,4 g, nach 33 Stunden 4,25 g. Nach 39 Stunden, während welcher Zeit der Äther ständig im Sieden gehalten wird, wird durch Zugabe von Wasser zersetzt, die ätherische Lösung vorsichtig mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt (eventuell unter Ätherzusatz), der Äther getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Öl (115 g) wird fraktioniert.

Fraktion	I	Sdp.	bis $70°/_{16-17}$ 6 g (Epichlorhydrin)
,,	II	,,	$70—78°/_{16-17}$ 27 g (monomeres Produkt) = 16%
,,	III	,,	$156—166°/_{16-17}$ 22 g (dimeres Produkt) = 16%
,,	IV	,,	$160—170°/_{0,8}$ 4 g
,,	V	,,	$180—186°/_{0,8}$ 14 g (trimeres Produkt) = 12%
Rückstand			47 g

Fraktion II. α-Chlorpropylenglykol-diäthyläther (III). Der Äther ist bereits von H. Meerwein und E. Kroning (Diss. Marburg 1936) durch Äthylierung des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers mit Hilfe von Triäthyl-oxonium-borfluorid dargestellt worden. Wir beobachteten folgende Eigenschaften:

Sdp. $76—77°/_{17}$, Sdp. $82—83°/_{20}$, $d_{20}^{20} = 1{,}002$

Fraktion III, dimerer Äther, $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5)CH_2 \cdot O \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, farbloses Öl, Sdp. $151—152°/_{11}$, $159—160°/_{20}$, $d_{20}^{20} = 1{,}132$.

$C_{10}H_{10}O_3Cl_2$ (258,9) Ber. C 46,39 H 7,79 Cl 27,39
Gef. » 46,12 » 7,74 » 26,80

Fraktion IV, trimerer Äther, farbloses Öl vom Sdp. $170—172°/_{0,2}$, $180—186°/_{0,8}$, $d_{20}^{20} = 1{,}240$.

$C_{13}H_{25}O_4Cl_3$ (351,5) Ber. Cl 32,0 Gef. Cl 31,9, 32,4

Einwirkung von Epichlorhydrin auf eine ätherische Lösung von Borfluorid-ätherat, ohne Isolierung des entstehenden Oxoniumsalzes

Zu einer Lösung von 19 g Borfluorid-ätherat in 200 ccm Äther läßt man unter Rühren und Eiskühlung 10 g Epichlorhydrin zutropfen. Zu der so erhaltenen Suspension des Oxoniumsalzes wurde innerhalb 20 Stunden unter Rühren und ständigem Sieden des Äthers eine Lösung von 93 g Epichlorhydrin in 200 ccm Äther zugetropft. Anschließend wurde so lange weiter gerührt und erwärmt,

bis eine herausgenommene Probe den vollständigen Verbrauch des Epichlorhydrins anzeigte, was nach 4 Tagen der Fall war. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab:

92 g α-Chlorpropylenglykol-diäthyläther vom Sdp. 60—70°/$_{13}$ = 55,5% d. Th.
30,8 g dimeren Äther vom Sdp. 143—153°/$_{13}$ = 24,8% d. Th.
11,5 g trimeren Äther vom Sdp. 142—147°/$_{0,1}$ = 9,8% d. Th.

Anlagerung von Di-n-propyläther an Epichlorhydrin mittels Tri-n-propyloxoniumborfluorid

Zu einer Suspension von 6 g Tri-n-propyl-oxonium-borfluorid[8]) in 200 ccm n-Propyläther, läßt man unter Rühren bei 35° eine Lösung von 70 g Epichlorhydrin in 100 ccm Propyläther langsam zutropfen (1 Tropfen pro Sek.). Eintropfdauer 16 Stunden, Gesamtversuchsdauer 39 Stunden. Epichlorhydringehalt nach Beendigung des Versuchs 2,4 g. Die Aufarbeitung ergab folgende Fraktionen:

Fraktion I Sdp. bis 70°/$_{12}$ 4 g (Epichlorhydrin),
„ II „ 92—96°/$_{12}$ 18 g (monomeres Produkt),
„ III „ 162—164°/$_{12}$ 18 g (dimeres Produkt).

Fraktion II, α-Chlorpropylenglykol-di-n-propyläther.

$C_9H_{19}O_2Cl$ (194.7) Ber. Cl 18,21 Gef. Cl 18,32

Fraktion III, dimerer Äther.

$C_{12}H_{24}O_3Cl_2$ (287,23) Ber. Cl 24,68 Gef. Cl 25,91

Der zu hohe Chlorgehalt ist darauf zurückzuführen, daß die Fraktion geringe Mengen Dichlordimethyl-dioxan enthält, das sich durch eine sorgfältige Fraktionierung auch abtrennen ließ.

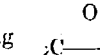
Anlagerung des α-Chlorpropylen-glykol-diäthyläthers an Epichlorhydrin

2 g Triäthyl-oxonium-borfluorid werden mit einer Mischung von 50 g γ-Chlorpropylenglykol-diäthyläther und 9 g Epichlorhydrin in einer Stöpselflasche unter gelinder Erwärmung auf etwa 30° mit der Hand geschüttelt. Das Oxoniumsalz geht in Lösung und krystallisiert beim Abkühlen wieder aus. Nach dreistündigem Erwärmen auf 45° war das Epichlorhydrin vollkommen verschwunden. Bei der Aufarbeitung werden erhalten: 17,3 g dimerer Äther vom Sdp. 150—152°/$_{12}$ = 70% d. Th. und 3,6 g höhersiedende Produkte. Bei etwas höheren Temperaturen werden neben dem dimeren Äther reichlichere Mengen an trimerem und polymerem Äther erhalten.

Synthese des dimeren und trimeren Poly-äthers (VII u. IX): Anlagerung von γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther an Epichlorhydrin mittels wasserfreier Flußsäure (s. S. 156)

Die Umsetzung wurde in einem Kupferkessel vorgenommen, dessen Deckel mit einer Gummidichtung versehen und mit Klemmschrauben befestigt war. Der Deckel trug Stutzen für den Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter und das Thermometer.

[8]) H. Meerwein und Mitarb., J. pr. Ch (2) **154**, 111 (1939).

Zu einem Gemisch von 360 g γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther (Sdp. 179—180°, 73—74°/$_{14}$) und 10 g wasserfreier Flußsäure, läßt man unter Rühren bei 80° 115 g Epichlorhydrin eintropfen. Nach Beendigung des Eintropfens wird weiter gerührt und die Abnahme des Epichlorhydrin-Gehalts fortlaufend ermittelt. Versuchsdauer 24 Stunden. Man neutralisiert durch Eintragen von 50 g Calciumcarbonat in das warme Reaktionsgemisch, saugt ab und wäscht den Niederschlag mit Methyl- oder Äthylalkohol gut aus. Nach dem Abdestillieren der leichter flüchtigen Bestandteile bis 125° unter 20 mm Druck, erhält man 280 g eines schon fast reinen Rohprodukts, das nach mehrfacher Rektifikation den Sdp. 135—136°/$_6$ zeigte. Außer einer Gesamtchlorbestimmung wurde eine Bestimmung der leicht abspaltbaren Salzsäure ausgeführt, die auf dem leichten Übergang von Verbindungen mit der Atomgruppierung in die Oxydoverbindung  beruht. Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß etwa 50 mg Sbst. mit 10 ccm n/10-Natriumäthylat-lösung versetzt und 2—3 Stunden stehengelassen werden. Das abgespaltene Chlor wird dann argentometrisch nach Volhard titriert. Die Methode gibt bei allen Verbindungen, die die obige Atomgruppierung haben, zuverlässige Werte.

Gesamtchlorbest. 0,0843 und 0,0855 g Sbst.: 6,90 und 7,15 ccm n/10-$AgNO_3$ — leicht abspaltbares Chlor: 0,0700 g und 0,0839 g Sbst.: 3,20 und 4,00 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_8H_{16}O_3Cl_2$ Ges. Cl Ber. 30,7 Gef. 29,1 29,7
l. abp. » » 15,4 » 16,3, 16,9

Anlagerung des Chlorhydrins VI an Epichlorhydrin (s. S. 156)

Die Reaktion wurde in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Angewandt wurden 280 g des rohen Chlorhydrins, 4 g Fluorwasserstoff und 23 g Epichlorhydrin. Temp. 80°, Versuchsdauer 12 Stunden. Nach dem Neutralisieren mit 25 g Calciumcarbonat und Abdestillieren der leichter siedenden Bestandteile wurden 301 g eines Gemisches der beiden polymerhomologen Chlorhydrine VI und VIII erhalten. Sie wurden nicht getrennt, sondern sofort weiterverarbeitet.

Äthylierung des dimeren und trimeren Chlorhydrins VI und VIII zu dem dimeren und trimeren Äther VII und IX

310 g des bei dem obigen Ansatz erhaltenen Reaktionsproduktes, das theoretisch 1 Mol des dimeren und $^1/_4$ Mol des trimeren Chlorhydrins enthalten müßte, wurden ohne vorherige Destillation mit 405 g Triäthyl-oxonium-borfluorid (3 Mol) versetzt und 4 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das bei der üblichen Aufarbeitung erhaltene Reaktionsprodukt (335 g) ergab bei der Destillation

Fraktion I: Sdp. 101—102°/$_{0,2}$, 215 g,
„ II: „ 160—164°/$_{0,1}$, 70 g.

Fraktion I lieferte bei zweimaliger Destillation 203 g des *dimeren Äthers* VII vom Sdp. 151—153°/$_{14}$, $d_{20}^{20} = 1{,}133$.

$C_{10}H_{20}O_3Cl_2$ Cl Ber. 27,4 Gef. 26,9, 26,9

Fraktion II ergab bei der Rektifikation 63 g des *trimeren Äthers* IX vom Sdp. 152—154°/$_{0.05}$, $d_{20}^{20} = 1{,}239$.

$C_{13}H_{25}O_4Cl_3$ Cl Ber. 32,0 Gef. 31,8, 31,9

Beide Fraktionen enthielten nur noch minimale Mengen an leicht abspaltbarer Salzsäure; die Chlorhydrine waren also praktisch vollständig äthyliert worden.

Orientierungsphänomene bei der Substitution aromatischer Bicyclen III

Radikalsubstitutionen in der Naphthalinreihe

Von *Rolf Huisgen* und *Georg Sorge*

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München, Außenstelle Weilheim/Obb.)

(Eingelaufen am 15. November 1949)

Die vergleichende Chemie aromatischer Bicyclen basiert im wesentlichen auf den glänzenden Experimentalarbeiten von K. Fries[1]). Für das Einteilungsprinzip der Zweiring-Systeme in „benzoide" und „naphtoide" Typen ist die β,β-Reaktivität in dem mit dem Heteroring kondensierten Benzolkern maßgebend. Mit Hilfe eines Satzes fein abgestimmter Reaktionen gelang es Fries, die Bicyclen nach zunehmender Erschwerung der β,β-Reaktion in einer Reihe anzuordnen, die vom *benzoiden* Zustand, dem eine freie Oszillation der Doppelbindungen entsprechen soll, über Zwischenstufen zum *naphtoiden* Extrem führt. Im Naphthalin ist das Verbot der β,β-Reaktion, mit einer Fixierung des Doppelbindungssystems gedeutet, am stärksten ausgeprägt. Die Durchbrechung dieses Verbots durch eine große Zahl von Ringschluß-Reaktionen macht, wie in den beiden ersten Mitteilungen dieser Reihe[2]) gezeigt, eine neue Interpretation erforderlich. Die Vorstellung von den lokalisierten Doppelbindungen wurde ersetzt durch die verschiedenen Anregungsenergien der α,β- und β,β-Reaktion, die auf Unterschiede in der Mesomerie-Energie der Übergangszustände der Reaktion zurückgehen. Aus der Reaktionsfähigkeit auf das Bindungssystem des Grundzustandes zu schließen, erscheint im Lichte der neueren Anschauungen unerlaubt.

---

[1]) K. Fries und M., A. **389**, 305 (1912); **404**, 50 (1914); **454**, 121 (1927); **527**, 38 (1937).
[2]) A. **559**, 101 (1948); **564**, 16 (1949).

Bei all diesen zur Strukturermittlung polycyclischer Systeme herangezogenen Reaktionen handelt es sich, wenn man von einigen Redoxvorgängen absieht, um elektrophile oder nucleophile Substitutionen, jedenfalls um *polare* Mechanismen. Beispiele für die erste Gruppe bieten Halogenierung, Nitrierung, Kupplung mit Diazo-verbindungen, Aldehydkondensationen (auch cyclische wie im Fall der Skraup-Synthese) und Allyläther-Umlagerung. Nucleophile Substitutionen liegen vor etwa im Austausch von durch Nitrogruppe aufgelockertem Halogen gegen Sauerstoff- und Stickstoff-Funktionen sowie in der Aminierung mit Hydroxylamin, der ebenfalls in diesem Zusammenhang diagnostischer Wert zukommt.

Es schien nun von Interesse zu prüfen, ob das Naphthalinsystem auch bei Substitutionen mit *radikalischem* Mechanismus den charakteristischen Geschwindigkeitsunterschied zwischen α,β- und β,β-Reaktion zeigt. Die Angaben der Literatur über Radikal-Substitutionen am Naphthalin sind recht spärlich; eine quantitative Aufarbeitung wurde anscheinend nur im Falle der weiter unten erwähnten Hochtemperatur-Bromierung erzielt.

Wir haben uns bei der experimentellen Prüfung zunächst auf die Phenylierung mit Diazoverbindungen beschränkt, die nach D. H. Hey und W. A. Waters[3]) einem Radikalmechanismus folgt. Gegen einen Zerfall in *freie* Radikale äußerte der eine von uns (R. H.) zusammen mit G. Horeld[4]) experimentell fundierte Bedenken. Da die als Arbeitshypothese vorgeschlagene Radikalreaktion *innerhalb des molekularen Kraftfeldes* noch nicht als bewiesen gelten kann, verzichten wir hier der Einfachheit halber auf die feinere Unterscheidung, sprechen allgemein vom radikalischen Mechanismus, der als solcher keinem Zweifel unterliegt.

Kurz muß die umstrittene Frage nach der Orientierungsregel der Radikal-Substitution in der Benzolreihe gestreift werden. Nach den grundlegenden Arbeiten von M. Gomberg[5]), H. Wieland[6]) und D. H. Hey[7]) sucht bei der Substitution von Benzolabkömmlingen das radikalische Agens stets die o- und p-Stellung zum Erstsubstituenten, unabhängig von dessen Natur, auf. Da Hey später in einer Reihe von Fällen auch die m-Verbindung, wenn auch in untergeordneter Menge, isolieren konnte, halten es Hey und Waters[8]) in Anbetracht der mäßigen Ausbeuten an Phenylierungsprodukt und der Schwierigkeit der Isomeren-

[3]) Chem. Rev. 21, 169 (1937).
[4]) A. 562, 137 (1949).
[5]) mit W. E. Bachmann, Am. Soc. 46, 2339 (1924); mit J. C. Pernert, Am. Soc. 48, 1372 (1926).
[6]) mit K. Heymann, A. 514, 145 (1934).
[7]) mit W. S. M. Grieve, Soc. 1934, 1800, 1966.
[8]) Soc. 1948, 882.

trennung für möglich, daß die Bevorzugung gewisser Stellungen vielleicht nur vorgetäuscht wird durch die höhere Kristallisationstendenz und die geringere Löslichkeit vor allem der p-substituierten Diphenylkörper. Die Ergebnisse von Konkurrenz-Phenylierungen[9]), über die demnächst berichtet wird, sprechen für eine bemerkenswerte Auswahlfähigkeit des Phenylradikals bei der Substitution[10]). Auch das Methylradikal ist nach den Untersuchungen von M. S. Kharasch[11]) keineswegs so labil, daß es beim ersten Stoß in Reaktion tritt.

Die Phenylierung des Naphthalins in benzolischer Lösung vermag von dem Auswahlvermögen des Phenyls Zeugnis zu geben. Als Diazoverbindung wurde das Benzoldiazoacetat bzw. seine bequem zugängliche Vorstufe, das Nitroso-acetanilid, gewählt, das man bei Raumtemperatur in der Reaktionslösung dem Selbstzerfall überläßt. Das Naphthalin genießt beim Eintritt der radikalischen Substituenten vor dem Benzol einen mehr als zwanzigfachen Vorzug. Aus der Phenylnaphthalin-Fraktion kristallisiert in der Kälte ein Teil des 2-Phenyl-naphthalins aus, der größere Teil bleibt jedoch im flüssigen 1-Isomeren gelöst. Zur Erfassung dieses Anteils bedarf es eines spezifischen Fällungsmittels. Pikrate und Trinitro-benzolate werden von beiden Isomeren nicht gegeben. Geeignet ist das von M. Orchin, L. Reggel und E. Woolfolk[12]) eingeführte 2,4,7-Trinitro-fluorenon, das mit dem 2-Phenyl-naphthalin — nur mit diesem Isomeren — eine schwerlösliche Molekülverbindung bildet. Die so abgetrennte β-Verbindung macht 16,6% des bei der Phenylierung erhaltenen Zweistoffgemisches aus.

R. Möhlau und R. Berger[13]) ließen Benzoldiazoniumchlorid in Anwesenheit von Aluminiumchlorid auf geschmolzenes Naphthalin einwirken. Diese Autoren begnügten sich bei der Erfassung der Isomeren mit dem auskristallisierten β-Phenylnaphthalin und geben ein Verhältnis $\alpha : \beta$ von 10 : 1 an. Nur qualitativ konstatierte auch Waters[14]) die Bildung beider Isomeren bei der Naphthalin-Phenylierung. Die von der elektrophilen Substitution des Naphthalins her bekannte Bevorzugung der α-Position findet also in der Phenylierung ein Gegenstück; sie ist bei der Radikalreaktion lediglich schwächer ausgeprägt. Nitrierung und Halogenierung finden praktisch nur in α-Stellung statt; auch für die Sulfurierung ist der Geschwindigkeitsunterschied von α- und β-Reaktion ein viel größerer. Der nucleophilen Substitution ist überhaupt nur die Naphthalin-α-Position zugänglich.

[9]) Diplomarbeit R. Krieger, München 1949.

[10]) Herr Prof. Hey hat nach freundl. briefl. Mitt. inzwischen auch selbst sichere experimentelle Belege für das Selektionsvermögen des Phenylradikals erhalten.

[11]) mit M. T. Gladstone, Am. Soc. 65, 15 (1943); mit H. C. McBay und W. H. Urry, J. Org. Ch. 10, 394, 401 (1945).

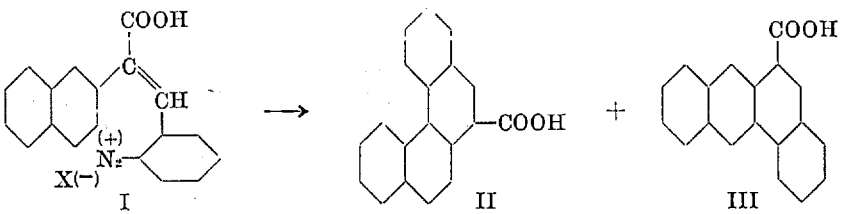
[12]) Am. Soc. 69, 1225 (1947).

[13]) B. 26, 1196 (1893).

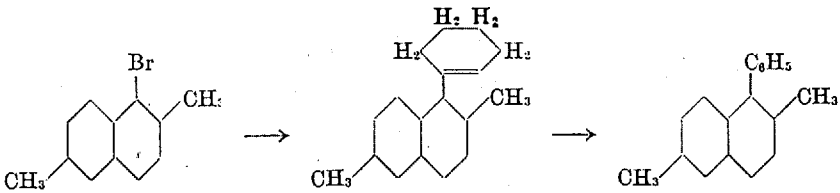
[14]) Soc. 1939, 864.

Im Zusammenhang mit den zur „Strukturermittlung" des Naphthalins herangezogenen Reaktionen erschien es wünschenswert zu wissen, welcher Einfallspforten sich ein radikalischer Substituent bei einem β-substituierten Naphthalinabkömmling bedient. Wie stark ist der richtende Einfluß des Erstsubstituenten? Erstreckt sich dessen Wirkung auch auf die benachbarte β-Stellung?

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang der Verlauf der Pschorrschen Phenanthren-Synthese, die ja nichts anderes als eine innermolekulare Radikal-Phenylierung ist, bei der Diazoverbindung I. Nach J. W. Cook[15]) entsteht neben der Carbonsäure des Benz-phenanthrens (II) in geringerer Menge die des Tetraphens (III) als Ergebnis einer linearen Anellierung. Diese Ring-angliederung über die Stellungen 2,3 bei freier 1-Position ist für Ringschlußreaktionen mit polarem Mechanismus undenkbar.



Zur Beantwortung unserer Fragestellung geeigneter ist die Phenylierung von Naphthalin-β-Derivaten. Bei der Aufarbeitung ergibt sich allerdings die Trennung eines Gemisches von sieben Komponenten als Aufgabe. Die Behandlung des 2-Methyl-naphthalins mit Nitroso-acetanilid führt in guter Ausbeute zu einem flüssigen Phenylierungsprodukt, aus dem lediglich größere Mengen 1-Phenyl-2-methyl-naphthalin und ein wenig eines kristallisierten, nicht identifizierten Stellungsisomeren zu isolieren waren. Größeren Erfolg versprach das 2,6-Dimethyl-naphthalin wegen der Verminderung der Zahl der Phenyl-Isomeren auf drei. In 50proc. Ausbeute, jedoch immer noch unvollständig, konnte als Pikrat die 1-Verbindung (IV) aus dem Phenylierungs-gemisch abgetrennt werden. Beweisend für die Konstitution ist die Synthese nach folgendem Formelschema:



[15]) Soc. 1931, 2524.

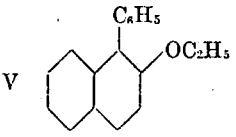
Die Grignardverbindung von 1-Brom-2,6-dimethyl-naphthalin wird mit Cyclohexanon umgesetzt, die nach Dehydratisierung erhaltene Cyclohexenyl-verbindung mit Platinkohle oder Schwefel dehydriert. Aus den hochsiedenden Fraktionen des Phenyliergemisches von 2,6-Dimethylnaphthalin kristallisiert ein zweites Isomeres. Ein drittes wurde durch mühsame fraktionierte Kristallisation der Pikrate zwar rein erhalten, aber keineswegs quantitativ erfaßt. In diesem letzten Isomeren vermuten wir auf Grund der Eigenschaften des bei der Oxydation erhaltenen Chinons das *3-Phenyl-2,6-dimethyl-naphthalin*, dessen Konstitution wohl nur durch kernsynthetischen Aufbau bewiesen werden kann.

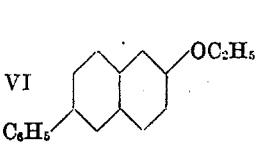
Einen vollen Erfolg hinsichtlich der Isomerentrennung brachte schließlich die Phenylierung des 2-Äthoxy-naphthalins. Von der durch Hochvakuumdestillation gereinigten, in 38 Proc. d. Th. erhaltenen Monophenyl-Fraktion ist etwas mehr als die Hälfte mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung fällbar. Die abwechselnde fraktionierte Kristallisation der Pikrate und der freien Naphthalinkörper gestattete die Isolierung und weitgehende Erfassung zweier Reinstoffe mit den Schmelzpunkten 63° und 56°. Zur Aufarbeitung des kein Pikrat bildenden Anteils wurde mehrfach i. V. fraktioniert destilliert. Die Reinigung der anfallenden Rohkristallisate gab uns auch hier zwei reine Isomere mit den Schmelzpunkten 96° und 127° in die Hand. Die Tab. I orientiert über die isolierten Mengen und die Konstitutions-zuordnung.

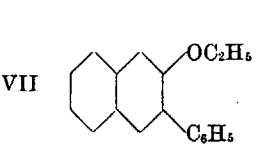
Tab. 1. Phenylierung des 2-Äthoxy-naphthalins

Schmp.	Schmp. des Pikrats	Ausbeute an Reinstoff in % des Phenyliergemischs	Ort der Phenylsubst.
63°	124°	36,0	1
56°	148°	6,5	3
93°	—	8,2	?
127°	—	4,9	6

Da die Literatur keine Phenyl-2-äthoxy-naphthaline beschreibt, bedurfte es durchsichtiger Synthesen, die eine sichere Zuordnung der isolierten Produkte ermöglichen. 1-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin (V) und 6-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin (VI) wurden aus den 1- und 6-Bromiden bereitet wie oben durch Überführung in die Grignard-verbindung, Reaktion mit Cyclohexanon; für die Dehydrierung der Cyclohexenylverbindungen hat sich Chloranil als vorteilhaft erwiesen. Für eine analoge Synthese des 3-Phenyl-körpers benötigt man das 3-Brom-2-äthoxy-







naphthalin. Da die bekannten Darstellungsmethoden für das 3-Brom-2-naphthol nicht sonderlich ergiebig sind, haben wir folgenden Weg eingeschlagen. Bei der Bromierung des p-Toluolsulfon-β-naphtylamids in Pyridin und nachfolgender Verseifung erhält man 1,3-Dibrom-2-naphtylamin[16]), das mit Zinn und Salzsäure partiell entbromt wird zu 3-Brom-2-naphtylamin[17]). Die Verkochung der Diazoverbindung lieferte nur Spuren des gesuchten Phenols, das jedoch unmittelbar aus dem Amin mit Salzsäure bei 180° glatt entsteht und nach der Verätherung auf dem üblichen Wege in das 3-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin (VII) übergeführt wurde.

Erwähnt werden soll auch das Verhalten des 3-Brom 2-naphthols gegen Salzsäure bei 220°, wobei man zu β-Naphthol gelangt. Auch Brom in der Stellung 3 des 2-Naphthols ist also „positiv"[18]). 1- und 6ständiges Brom wird schon unter milderen Temperaturbedingungen abgelöst. Auch dieser Befund spricht deutlich für die 2,3-Beziehung im Naphthalinkern, die schwächer ist als die zwischen den Positionen 2,1 und 2,6.

Bei den in Tab. I angegebenen Ausbeuten an Phenyl-isomeren ist zu berücksichtigen, daß sie wegen der Schwierigkeit der Trennung untere Schwellenwerte darstellen. Man darf daher wohl sagen, daß rund die Hälfte der Phenylradikale unter den 7 Möglichkeiten die Positionen 1 und 3 wählt. Während der statistische Wert für die Phenylierung einer β-Stellung des Naphthalins 4,1% beträgt, wird die 3-Stellung im 2-Äthoxynaphthalin mit 6,5% bedacht. Der Aktivierungseffekt in dieser Position durch den Erstsubstituenten steht also außer Frage, vor allem, wenn man in Rechnung setzt, daß der 3-Phenylkörper mit den isolierten 6,5% nur unvollständig erfaßt ist. Um die Identifikation des bei 92° schmelzenden x-Phenyl-2-äthoxy-naphthalins haben wir uns nicht bemüht.

Hinsichtlich der Deutung der Orientierung bei der radikalischen Substitution herrscht noch wenig Klarheit. Die Bevorzugung des Naphthalin-Systems gegenüber dem Benzol entspringt hier wie bei den polaren Substitutionstypen zweifellos der höheren Mesomerieenergie des Übergangszustandes der Substitution beim bicyclischen System bzw. dem geringeren Verlust an aromatischer Resonanz im letzteren Falle. Auch das α:β-Verhältnis bei der Phenylierung des Naphthalins ist auf dieser Basis zu erklären. Daß die Geschwindigkeitsunterschiede beim Eintritt des radikalischen Substituenten in die einzelnen Stellungen kleiner sind als bei polarem Mechanismus, könnte seine Ursache in der ungewöhnlichen Reaktionsfreudigkeit des Phenylradikals haben, die unmeßbar große RG-Konstanten bedingt. Es wird daher auch hier der schon von

[16]) F. Bell, Soc. 1932, 2732.

[17]) R. Consden und J. Kenyon, Soc. 1935, 1591.

[18]) B. H. Nicolet und M., Am. Soc. 43, 2081 (1921) 49, 1796, 1801 (1927); R. B. Sandin, und T. H. Evans, Am. Soc. 61, 2916 (1939).

Waters[19]) ausgesprochene Wunsch laut, Substitutionen mit einem Radikal durchzuführen, das im Energieinhalt zwischen Phenyl und dem stabilisierten Triphenylmethyl steht.

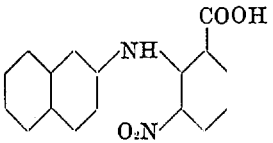
Mit dem orientierenden Effekt des Erstsubstituenten bei der Radikalsubstitution haben sich von seiten der Theorie G. W. Wheland[20]) und F. Seel[21]) auseinandergesetzt. Nach letzterem Autor ist der induktive Effekt in erster Näherung null. Wenn man hyperkonjugierte Strukturen außer acht läßt, ist ein mesomerer Substituenteneffekt nur bei Substituenten zweiter Ordnung vorauszusehen, nicht bei denen erster Ordnung, zu denen ja auch die Äthoxyl- und Methylgruppe gehören. Die moderne Entwicklung der Radikalchemie[22]) spricht nun gerade für die außerordentliche Fruchtbarkeit des Prinzips der Hyperkonjugation auf diesem Gebiet. Auch bei der Klärung des Substituenten-Einflusses auf die Stabilität von Triaryl-methyl-radikalen hat sich dieses Prinzip bewährt, so daß seine Vernachlässigung im vorliegenden Fall sicher nicht tragbar ist. Ohne näher auf diese Frage einzugehen, sei eine gewisse Förderung des Radikal-Eintritts in die Stellung 3 durch das 2ständige Äthoxyl als experimentelles Faktum unterstrichen.

Ist der hohe Energieinhalt des Phenylradikals schon bei Raumtemperatur für ein gewisses Verschwimmen der Orientierungseffekte verantwortlich zu machen, so ist zu erwarten, daß die Substituentenlenkung bei hoher Temperatur weiter abnimmt oder gar ganz verschwindet. Hier sind die Bromierungs-Versuche von J. P. Wibaut und F. L. J. Sixma[23]) anzuführen: Naphthalin liefert bei 500—600° gleiche Mengen 1- und 2-Brom-naphthalin. Der nachweisliche Wechsel im Substitutionsmechanismus beim Durchschreiten der Temperaturskala wird mit einem Übergang zur Bromierung in Radikalkette gedeutet.

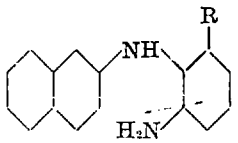
Um auch das Verhalten des Arylradikals bei hohen Temperaturen zu prüfen, haben wir die Ullmannsche Carbazol-Synthese[24]) auf das N-β-Naphtyl-benzotriazol (Xa) übertragen. Zur Darstellung dieses Körpers bzw. seiner Vorstufe erwies sich die Kondensation von o-Nitrochlorbenzol mit β-Naphtylamin als ungeeignet. Die 3-Nitro-2-brombenzoesäure tritt dagegen mit β-Naphtylamin glatt zum sek. Amin (VIII) zusammen. Abweichend vom Verhalten in der Benzolreihe führt die Reduktion der Nitrogruppe mit Zinnchlorür und Salzsäure nicht zum Amin (IXb), sondern über eine autoxydable Vorstufe zur 1,2-Benzophenazin-5-carbonsäure (XI); für dieses Verhalten ist wohl die hohe

[19]) Soc. 1948, 727.
[20]) Am. Soc. 64, 900 (1942).
[21]) Z. Ang. Ch. 60, 300 (1948).
[22]) Übersicht: Bawn, Soc. 1949, 1042.
[23]) Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetenschapen 51, 776 (1948); 52, 214 (1949).
[24]) A. 332, 101 (1904).

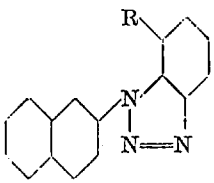
Reaktivität der Naphthalin-α-position verantwortlich zu machen, die mit der intermediären Nitroso- oder Hydroxylamin-Stufe den Ring schließt. Die analoge Phenazin-bildung in der Benzolreihe erfordert die trockene



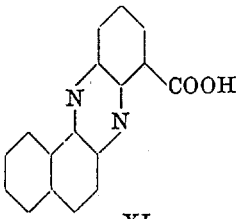
VIII



IX a) R=H
b) R=COOH



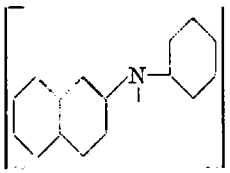
X a) R=H
b) R=COOH



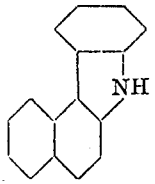
XI

Destillation von o-Nitro-diarylaminen über Eisen oder Blei[25]). Bei der katalytischen Hydrierung von VIII in Alkohol erhält man glatt das Amin (IXb), das, mit salpetriger Säure behandelt und decarboxyliert — auch die umgekehrte Reihenfolge führt zum Ziel — Xa ergibt.

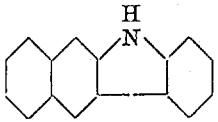
XII



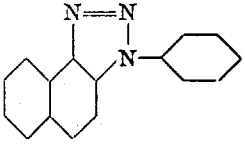
XIII



XIV



XV



In einer Versuchsserie werden Xa und seine Carbonsäure Xb bei Temperaturen von 300 bis 500° thermisch zersetzt. Die Stickstoff-Abspaltung führt zu einem Phenylradikal (XII), das über ein Stickstoff-

[25]) P. Z. Slack und R. Slack, Nature 160, 437 (1947).

atom an das Naphthalin-system gebunden ist. Die intramolekulare Phenylierung führt zum angularen (XIII) bzw. zum linearen Benzocarbazol (XIV), je nachdem ob sich die Attacke gegen die Position 1 oder 3 richtet. Es wurden bis zu 70% d. Th. vom Gemisch der Benzocarbazole erhalten. Die Aufarbeitung ergab praktisch gleiche Mengen des linearen und angularen Isomeren bei allen Versuchen. Gleiches gilt von der Carbonsäure Xb, die gegen 300° Stickstoff abgibt und ein Gemisch der Benzocarbazolcarbonsäuren liefert. Das Fehlen jeglichen Auswahleffekts legt die Annahme nahe, daß schon der erste Stoß der radikalischen Valenz gegen die statistisch gleichberechtigten Positionen 1 und 3 des Naphthalinkerns zum Reaktionserfolg führt.

F. Kehrmann, A. Oulevay und F. Regis[26]) befaßten sich mit der Pyrolyse des N-Phenyl-naphtho-triazols XV. Neben XIII entsteht auch etwas vom linearen Isomeren XIV. Da eine Umwandlung der Isomeren unter den Reaktionsbedingungen nicht stattfindet, muß der Bildung des linearen Benzocarbazols in diesem Falle eine „Umradikalisierung" vorausgehen.

Experimenteller Teil

Phenylierung des Naphthalins

Das als Phenylierungsmittel verwendete Nitroso-acetanilid wurde auf dem üblichen Wege bereitet und im Ölpumpen-vakuum bei 5° über Schwefelsäure getrocknet. Unmittelbar vor Gebrauch wird mit einer Probe die Gehaltsbestimmung angesetzt. Dazu trägt man 600 mg Nitrosokörper in eine Lösung von 0,8 g Naphthol in 10 ccm Methanol ein, läßt 24 Stunden stehen, saugt das Benzolazo-β-naphthol ab, sammelt aus der Mutterlauge noch eine geringe zweite Fraktion nach dem Einengen und wägt den an der Luft getrockneten Farbstoff.

Zu einer Lösung von 180 g reinem Naphthalin (1,41 Mol) in 600 ccm thiophenfreiem Benzol (6,95 Mol) gibt man 100 g Nitroso-acetanilid (91,05 g aktives Präparat) in 3 Anteilen an 3 aufeinanderfolgenden Tagen. Durch Einsetzen in einen Topf mit kaltem Wasser wird die Innentemperatur auf 20—25° gehalten. In 4 Tagen werden 12,79 Liter Stickstoff in Freiheit gesetzt, 92% d. Th. bezogen auf aktives Material.

Nach Ausschütteln der gebildeten Essigsäure mit Wasser wird das Benzol abdestilliert, anschließend in einem großen Säbelkolben die Hauptmenge an Naphthalin (134 g) bei 80—95°/12 mm übergetrieben. Aus dem dunklen öligen Rückstand gehen bei 100—120°/0,01 mm (Ölbadtemperatur bis 200°) 49 g als rohe Phenylierungsfraktion über. Im Kolben verbleiben 23 g eines kohleartigen Rückstandes. Zur Verseifung des Acetanilids, das als Verunreinigung des Nitroso-acetanilids stets eingeschleppt wird, wird die Phenyl-Fraktion mit je 100 ccm Alkohol und

[26]) B. 46, 3712 (1913); s. a. F. Ullmann, A. 332, 101 (1904).

conc. Salzsäure zwei Stunden gekocht, nach Abdestillieren des Alkohols mit 100 ccm Benzol versetzt, mit verd. Säure, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird i. V. destilliert. Bis 160° gehen 4,7 g Naphthalin über, die Fraktion 160—195°/12 mm, ein gelbbraunes Öl, stellt das Gemisch der Phenyl-naphthaline dar: 35,8 g, etwa 33% d. Th.; 5,3 g Rückstand. Nach einigem Stehen kristallisiert ein Teil des β-Phenyl-naphthalins aus.

Es ist aber zweckmäßiger, die Gehaltsbestimmung an diesem Isomeren mit dem ursprünglichen einphasigen System auszuführen. 1,026 g des Öls wurden mit der ausreichenden Menge einer kaltgesättigten Lösung von 2,4,7-Trinitrofluorenon in Benzol-Äthanol 1 : 1 versetzt, kurz aufgekocht und einige Stunden stehengelassen. Es schieden sich 348 mg orangegelbe Nadeln vom Schmp. 168—169° ab, die Molekülverbindung (1 : 1) mit 2-Phenyl-naphthalin[12]). Beim Eindampfen der Mutterlauge auf das halbe Volumen kristallisiert eine zweite Fraktion, nach Umlösen aus Benzol-Alkohol 90 mg Nadeln vom Schmp. 167°. Weiteres Einengen führt zur Ausscheidung überschüssigen Trinitrofluorenons und öligen 1-Phenyl-naphthalins. Eine zweite Probe von 1,128 g liefert insgesamt 450 mg der Molekülverbindung. Diesen Mengen entsprechen 172,1 bzw 176,8 mg 2-Phenyl-naphthalin, dessen Beteiligung am Isomerengemisch damit zu 16,7 bzw. 15,7% festgelegt ist.

Die Molekülverbindung mit Trinitro-fluorenon ist in Schmp. und Mischschmp. identisch mit der eines synth. Präparats von 2-Phenyl-naphthalin[27]).

Mit dem flüssigen 1-Phenyl-naphthalin haben wir in Ermangelung einer Methode zur Reinheitsbestimmung nur qualitative Reaktionen durchgeführt, und zwar die Chromsäure-Oxydation[28]) zu o-Benzoyl-benzoesäure sowie die Nitrierung zum 1-Phenyl-4-nitro-naphthalin[29]), das bei 133° schmilzt und identisch ist mit einem aus synth. Material[29]) erhaltenen Präparat.

Bei einer zweiten Phenylierung des Naphthalins, analog durchgeführt, betrug die Ausbeute an Phenyl-naphthalinen 37,5% d. Th.; der Anteil am 2-Isomeren war etwas geringer. Ein weiterer Versuch mit einem frischen, nassen Präparat von Nitroso-acetanilid ergab nur 24,8% Ausbeute.

Diphenyl-Bestimmung. Das bei der gleichzeitigen Phenylierung des als Lösungsmittel dienenden Benzols gebildete Diphenyl findet sich im zurückdestillierten Rohnaphthalin.

Den Anteil, der beim Abdestillieren des Benzols mit übergeht, haben wir vernachlässigt. Die Berechtigung zu dieser Vernachlässigung entnehmen wir zwei Kontrollversuchen: Je 500 mg Diphenyl wurden in je 150 ccm Benzol gelöst, das Lösungsmittel einmal ohne, einmal mit Kolonne abdestilliert, der Rückstand aus einem Mikrodestillationskölbchen i. V. übergetrieben; es wurden 473 mg bzw. 490 mg Diphenyl zurückgewonnen. 139 g abdestilliertes Naphthalin wurden aus 500 ccm Alkohol umkristallisiert zu 115 g schmelzpunktreinem Kohlenwasserstoff. Die zweite Kristallisation aus der Mutterlauge liefert nach erneutem Umlösen noch 9 g Naphthalin. Die letzten Anteile des Naphthalins wurden als *Pikrat* abgetrennt. Dazu entfernt man das Lösungsmittel und kocht mit 13 g Pikrinsäure in 100 ccm Methanol auf. Es werden insgesamt 9,3 g Naphthalin-pikrat erhalten vom Schmp. 150°. Die Mutterlauge wird eingedampft, mit Ammoniak

[27]) D. H. Hey und S. H. Lawton, Soc. 1940, 374.
[28]) A. Michael und J. Bucher, Soc. 1898, 111.
[29]) R. Weiss und K. Woidich, Mh. 46, 456 (1925).

von Pikrinsäure befreit und im Kolben nach Schmitt-Coutelle[30]) bei 115 bis 135°/12 mm destilliert: 4,2 g Diphenyl vom Schmp. 67—68°. Nach zweimaligem Umlösen aus wenig Methanol schmelzpunktrein. Der Vergleich von Einsatz an Naphthalin und Benzol mit den Ausbeuten an Phenylierungs-produkten zeigt, daß auf 31 Molekeln Naphthalin nur eine Molekel Benzol phenyliert wird. Bei 2 weiteren Versuchen beobachteten wir Verhältnisse von 1 : 22,8 und 1 : 17,7. Im letzteren Falle war das isolierte Diphenyl allerdings weniger rein. Der Wert 1 : 22 erscheint uns am zuverlässigsten.

Phenylierung von 2-Methyl-naphthalin

Zu 300 g reinem geschmolzenem 2-Methyl-naphthalin (Duisburg-Meiderich, Schmp. 33—34°) werden bei 35° innerhalb 2 Stunden in mehreren Anteilen 70 g trockenes Nitroso-acetanilid gegeben. Nach der ersten Stunde setzt man den Kolben in einen Topf mit Wasser von 25° und läßt die Innentemperatur nicht mehr über 30° steigen. Innerhalb 24 Stunden entwickeln sich 7,50 Liter Stickstoff (0,30 Mol); 10,3 Liter wäre die für 100proc. Nitrosokörper und völligen Umsatz berechnete Menge gewesen.

Die dunkle Flüssigkeit wird mit 300 ccm Benzol versetzt und mit 2mal 100 und 3mal 50 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrigen Auszüge werden im Meßkolben auf 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm davon verbrauchen bei der Titration 33,0 ccm n-NaOH. Das entspricht 0,33 Mol gebildeter Essigsäure.

Nach Abdestillieren des Benzols gehen bei 105—132°/11 mm 260 g leicht verunreinigtes Methyl-naphthalin über. Die gesamte Fraktion 135—190°/11 mm wird zusammen aufgefangen: 43 g. Man muß einen weithalsigen Claisenkolben verwenden, da das Destillationsgut stark schäumt. Im Kolben bleiben etwa 30 g eines zähen schwarzen Harzes zurück. Die Fraktion 135—190° wird zur Verseifung des in der Kälte auskristallisierenden Acetanilids mit je 50 ccm conc. Salzsäure und Methanol 2 Stunden unter Rückfluß gekocht, nach Abdampfen des Methanols mit 100 ccm Chloroform versetzt, zuerst mit Wasser, dann mit verd. Salzsäure und wieder mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wird das Lsm. abgedampft, bei der anschließenden Vakuumdestillation erhält man nach kurzem Vorlauf (110—179°/12 mm) als Hauptfraktion 36,8 g eines orangegelben viskosen Öls, das bei 180—200°/12 mm übergeht (Fraktion A). Bei starker Ölbadheizung destillieren von 200—210° noch 3,0 g, die nach einigem Stehen teilweise kristallisieren (Fraktion B).

15 g der Fraktion A löst man heiß mit 16 g Pikrinsäure in 120 ccm Äthanol. In der Kälte kristallisieren 12,5 g *Pikrat* in orangeroten Nadeln aus, die nach Sintern bei 102° bei 109—111° schmelzen. Aufarbeitung der Mutterlauge liefert in 2 Anteilen noch 3,9 g weniger reinen Materials. Da bei weiterem Einengen Pikrinsäure auskristallisiert, wird die Mutterlauge eingedampft, in Chloroform aufgenommen, mit warmem sehr verd. Ammoniak von Pikrinsäure befreit. Bei der Destillation gehen 6,0 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 180—195°/11 mm als kein Pikrat bildender Anteil über, der auch nach längerem Stehen nicht kristallisiert. Versuche, durch Chromsäure-oxydation ein krist. Chinon zu erhalten, waren ergebnislos. Zur fraktionierten Kristallisation des Pikratanteils kommen nur Methanol, Äthanol und Aceton in Frage, da in den meisten anderen Lösungsmitteln die Pikrinsäure schwerer löslich ist als das Pikrat, was zur Zerlegung der Molekülverbindung führt. Aus Alkohol werden als Spitzenfraktion 7,9 g eines bei 116—118° schmelzenden Pikrats erhalten, das nach mehrfachem Umlösen bei 118—119° konstanten Schmp. zeigt. Der aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte

[30]) Die chemische Fabrik **14**, 200 (1941).

Kohlenwasserstoff geht bei 189°/11 mm über und wurde nach einer zweiten Destillation als farbloses Öl erhalten, das keine Kristallisationstendenz zeigt und analysiert wurde.

$C_{17}H_{14}$ (218,11) Ber. C 93,53 H 6,47
Gef. » 93,37 » 6,66

Molgew. nach Rast: Gef. 211

Die Substanz wird durch Mischschmp. des Pikrats mit dem eines synth. Produkts als *1-Phenyl-2-methyl-naphthalin* identifiziert und stellt die mengenmäßig vorherrschende Komponente dar. Es gelang nicht, ein weiteres reines Pikrat aus dem Mutterlaugengemisch abzuscheiden.

Fraktion B wird durch Digerieren mit wenig Petroläther vom Ölanteil befreit, die Kristalle zweimal aus dem gleichen Solvens umgelöst. Man erhält 0,45 g farblose Nadeln, die bei 143—144° schmelzen, kein Pikrat bilden und auf Grund der Analysendaten als Monophenyl-methyl-naphthalin anzusprechen sind.

$C_{17}H_{14}$ (218,11) Ber. C 93,53 H 6,47
Gef. » 93,28 » 6,46

Molgew. nach Rast: Gef. 229

1-Phenyl-2-methyl-naphthalin

Zur Synthese dieses Körpers wurde der Umsatz von 1-Lithium-2-methyl-naphthalin mit Jodbenzol versucht. Aus 1-Brom-2-methyl-naphthalin konnte zwar die schwerlösliche Li-organische Verbindung erhalten, aus dem mit Jodbenzol resultierenden Gemisch aber kein reines Phenyl-methyl-naphthalin abgetrennt werden. Es wurde daher der sichere Weg[29]) über die Grignardverbindung und den Umsatz mit Cyclohexanon eingeschlagen.

Zu 1,8 g Magnesiumspänen (mit Jod aktiviert) in 80 ccm abs. Äther läßt man 15 g reines 1-Brom-2-methyl-naphthalin langsam zufließen. Nach 2 Stunden gelindem Sieden gibt man die Lösung von 7,5 g Cyclohexanon in 20 ccm Äther hinzu. Nach Zersetzen wäscht man mit Wasser, engt ein, versetzt den Rückstand mit 25 ccm Xylol und einem Körnchen Jod. Mit dem Abdestillieren des Xylols ist die Dehydratisierung des tert. Alkohols verbunden. Bei 178—182°/11 mm gehen 6,6 g *1-Cyclohexenyl-2-methyl-naphthalin* über. Das orangegelbe Pikrat schmilzt bei 154—156°.

Zur Dehydrierung erhitzt man 500 mg des Öls mit 0,3 g 20proc. Platinkohle innerhalb 3 Stunden auf 350°, hält diese Temperatur noch eine Stunde. Bei der anschließenden Destillation gehen 160 mg gegen 190—210° über. Aus Alkohol kristallisiert ein Pikrat, das bei 116—118°, nach einmaligem Umlösen bei 118 bis 119° schmilzt und mit dem Pikrat der Hauptkomponente der Phenylierung identisch ist. Auch mit Schwefel ist die Tetrahydroverbindung zu aromatisieren. Ein sofort richtig schmelzendes Pikrat resultierte beim Erhitzen von 500 mg Cyclohexenyl-verbindung mit 200 mg Schwefel (40% Überschuß) auf 250° nach der üblichen Aufarbeitung.

Versuche zur Synthese des 3-Phenyl-2-methyl-naphthalins bzw. des zugehörigen 1,4-Naphthochinons schlugen fehl. 2-Phenyl-1,4-naphthochinon liefert mit Diazomethan ein komplexes Reaktionsprodukt. Beim Versuch der Methylierung mit Bleitetraacetat in Eisessig unter Zusatz von Malonsäure[31]) (Bedingungen, unter denen 2-Methyl-naphthochinon glatt den 2,3-Dimethylkörper liefert) wird nur Ausgangsmaterial zurückerhalten. Auch die Radikal-phenylierung des 2-Methyl-naphthochinons führte nicht zum Ziel; dieses Versagen der in

[31]) L. F. Fieser und F. C. Chang, Am. Soc. 64, 2043 (1942).

der Reihe des Benzochinons möglichen Phenylierung bei Naphthochinonen deckt sich mit den Beobachtungen von D. E. Kvalnes[32]).

Bei der Oxydation des 2-Phenyl-naphthalins zum Chinon läßt sich die Ausbeute gegenüber der Literaturvorschrift[33]) verbessern, wenn man in der Kälte arbeitet.

Phenylierung des 2,6-Dimethyl-naphthalins

Dimethyl-naphthalin, rein (Ges. f. Teerverwertung, Duisburg-Meiderich) mit Schmp. 109—111° nach Sintern bei 108° wird zweimal aus dem 6fachen Gewicht Alkohol umkristallisiert und schmilzt dann bei 110—111°. Das kanariengelbe Pikrat hat Schmp. 143°, das 2,4,7-Trinitro-fluorenonat Schmp. 156° (aus Eisessig).

200 g 2,6-Dimethyl-naphthalin (1,282 Mol) werden in 1230 ccm thiophenfreiem Benzol (13,72 Mol) gelöst und in 2 Anteilen mit insgesamt 120 g feuchtem Nitroso-acetanilid, 92,5 g aktivem Material entsprechend, versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei Raumtemperatur destilliert man 750 ccm Benzol ab, versetzt den Rückstand mit 500 ccm Methanol und 250 ccm rauchender Salzsäure und erhitzt 4 Stunden zum Sieden. Nach dem Erkalten wird im Scheidetrichter mit sehr verd. wäßriger Salzsäure gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation im Säbelkolben gibt zwischen 135 und 155° 173 g Dimethyl-naphthalin zurück, das Schmp. 102—105° zeigt. Bei der anschließenden Hochvakuum-destillation gehen 33 g bei 150—230°/0,001 mm über, wobei die Ölbadtemperatur bis 280° gesteigert wird. 26 g sprödes Harz bleiben zurück. Die Fraktionierung bei 10^{-4} mm liefert nach einem Vorlauf von 2,3 g Dimethyl-naphthalin bei 135—170° 23,8 g eines hellgelben, zähen Öls (Anteil A) und bei 175—205° noch 4,4 g eines kristallin erstarrenden Öls (Anteil B). Gesamtausbeute an Monophenyl-fraktion 22% d. Th.; bei einem Parallelansatz mit trockenem Nitroso-acetanilid werden 33% erhalten.

Fraktion A wird mit 170 ccm gesätt. methanolischer Pikrinsäurelösung (143 mg/ccm) aufgekocht. Aus der dunkelroten Lösung scheiden sich 19,9 g eines bei 101—103° schmelzenden *Pikrats* aus. Nach dreimaligem Umlösen aus Methanol 14,3 g gelbe Nadeln mit dem konst. Schmp. 103—104°. Mühsame fraktionierte Kristallisation der Pikrate aus der Mutterlauge unter mehrfacher Freisetzung der Kohlenwasserstoffe, die durch Destillation gereinigt wurden, ergibt weitere 8,4 g obigen Pikrats sowie 1,23 g eines roten Pikrats vom Schmp. 113°. Wir können nicht sicher entscheiden, ob das Material der Mutterlauge — die ganze Fraktion A bildet Pikrate — außer diesen beiden noch weitere Komponenten enthält.

Die 22,7 g Pikrat vom Schmp. 103—104° entsprechen 11,75 g *1-Phenyl-2,6-dimethyl-naphthalin*, das sind 49,5% des Phenyliergemischs. Das Pikrat ist in Schmp. und Mischschmp. identisch mit dem Produkt der Grignard-Synthese.

$C_{24}H_{19}N_3O_7$ (461,24) Ber. C 62,44 H 4,15 N 9,11
Gef. » 62,40 » 4,28 » 9,12

Die Chloroformlösung des Pikrats befreit man durch mehrfaches Verrühren mit 40° warmem n/5-Ammoniak von Pikrinsäure und dampft ein. Gegen 195°/11 mm geht der Kohlenwasserstoff als farbloses Öl über, das nach längerem Stehen kristallin erstarrt. Umlösen aus wenig Methanol führt zu farblosen,

[32]) Am. Soc. 56, 2478 (1934).
[33]) Th. Zincke und A. Breuer, A. 226, 28 (1884).

klaren Polyedern, die bei 58—59° schmelzen. Das aus reinstem Kohlenwasserstoff hergestellte Pikrat zeigt unveränderten Schmp.

$C_{18}H_{16}$ (232,16) Ber. C 93,05 H 6,95
Gef. » 92,72 » 7,29

Molgew. nach Rast Gef. 226, 220, 231.

Aus dem roten Pikrat (Schmp. 113°) wird ein Kohlenwasserstoff in Freiheit gesetzt, der nach Destillation und Behandlung mit Tierkohle in Methanol in farbl. Nadeln vom Schmp. 46° kristallisiert. Das Gemisch mit dem 1-Phenyl-isomeren schmilzt schon gegen 34°. Zur Analyse wird noch einmal aus wenig Methanol umkristallisiert.

$C_{18}H_{16}$ (232,16) Ber. C 93,05 H 6,95
Gef. » 92,60 » 6,88

Anteil B (S. 174) wird zur Befreiung von anhaftendem Öl auf Ton gestrichen. Aus Alkohol 1,2 g farblose Kristalle vom Schmp. 203—204°, die sich auf Grund der Analyse als drittes Isomeres erweisen.

$C_{18}H_{16}$ (232,16) Ber. C 93,05 H 6,95
Gef. » 93,26 » 6,83

Molgew. nach Rast Gef. 244.

Bestimmung des Diphenyls. Das rohe zurückgewonnene Dimethylnaphthalin (173 g) wird aus Alkohol umgelöst zu 160 g reinem Material. Der Rest wird aus kleinem Volumen als Pikrat ausgefällt: 9,3 g vom Schmp. 144°. Aus der Mutterlauge wird wie auf S. 171 das Diphenyl gewonnen: 6,7 g vom Schmp. 65—66°. Das als Ergebnis der Konkurrenz-Phenylierung Dimethylnaphthalin—Benzol erhaltene Verhältnis 30 : 1 ist sicher etwas zu groß, da Diphenylverluste beim Abdestillieren der hier recht großen Lösungsmittelmengen unvermeidlich sind.

1-Phenyl-2,6-dimethyl-5,8-naphthochinon

1,8 g 1-Phenyl-2,6-dimethyl-naphthalin werden in 15 ccm Eisessig gelöst und bei 10° unter Rühren mit einer Lösung von 2,4 g Chromsäure in 15 ccm Eisessig und 4 ccm Wasser versetzt. Nach drei Stunden Stehen bei 20° gibt man vorsichtig Wasser bis zur beginnenden Kristallabscheidung zu. Nach Umlösen aus Äthanol 1,16 g orangegelbe Nadeln vom Schmp. 191°. Test nach Craven[34]) kräftig blauviolett. In Schwefelsäure dunkelrot löslich.

$C_{18}H_{14}O_2$ (262,11) Ber. C 82,41 H 5,38
Gef. » 82,14 » 5,58

Oxydation des x-Phenyl-2,6-dimethyl-naphthalins vom Schmp. 204°

500 mg Kohlenwasserstoff werden wie oben mit Chromsäure oxydiert. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser versetzt, mit Chloroform ausgezogen, der gewaschene und getrocknete Extrakt an einer kleinen Aluminiumoxyd-Säule gereinigt, alsdann das Lösungsmittel abgedampft. Das aus Alkohol kristallisierende gelbe Chinon schmilzt bei 174—176°.

$C_{18}H_{14}O_2$ (262,11) Ber. C 82,41 H 5,38
Gef. » 82,17 » 5,30

Craven-Probe dunkelblau.

[34]) Soc. 1931, 1605; s. a. Fußnote 30.

Oxydation des x-Phenyl-2,6-dimethyl-naphthalins vom Schmp. 46°

300 mg Kohlenwasserstoff werden wie oben mit Chromsäure in Eisessig behandelt und aufgearbeitet. Der aus der Al_2O_3-Säule leicht eluierbare Anteil liefert nach Destillation im Hochvakuum eine kleine Menge gegen 45° schmelzende Nadeln, in denen vermutlich Ausgangsmaterial vorliegt. Stärkeres Auswaschen des Aluminiumoxyds führt zu 21 mg gelbroten Kristallen, die bei 124—128° schmelzen. Eine nur ganz schwache Blaufärbung bei der Behandlung mit Cyanessigester und Ammoniak zeigt negativen Craven-Test an. Diese Probe ist bei Naphthochinonen nur dann negativ, wenn die Stellungen 2 und 3 besetzt sind. Wir vermuten in dem isolierten Körper das *3-Phenyl-2,6-dimethyl-1,4-naphthochinon*. Die nach mehrtägigem Stehen eingetretene Zersetzung verhinderte die Analyse.

1-Phenyl-2,6-dimethyl-naphthalin

1-Brom-2,6-dimethyl-naphthalin wird analog S. 173 in die Grignardverbindung übergeführt und mit Cyclohexanon umgesetzt. Da die Grignardverbindung schwerlöslich ist und nach der Kristallisation nur sehr langsam mit der Carbonylverbindung in Reaktion tritt, arbeitet man zweckmäßig rasch, unbeschadet noch nicht umgesetzten Magnesiums. 1140 mg der öligen Tetrahydroverbindung werden mit 430 mg Schwefel in 4 Stunden bis 270° erhitzt. Bei der Vakuumdestillation gehen 260 mg eines unangenehm riechenden Öls über, das in Alkohol aufgenommen und mit Pikrinsäure versetzt wird. Gelbe Nadeln, die nach zweimaligem Umlösen einen Schmp. von 101—103° zeigen.

Phenylierung des 2-Äthoxy-naphthalins

Bei der Verätherung des β-Naphthols mit Alkohol und Schwefelsäure hat sich der Zusatz von Benzol nach M. F. Strummikow[35]) als günstig erwiesen. Der Äther wird durch wiederholtes Waschen mit heißer verd. Natronlauge vom Naphthol befreit und schmilzt nach zweimaliger Destillation bei 37°.

400 g 2-Naphthol-äthyläther werden durch Zusatz von 100 ccm Benzol verflüssigt und an 2 aufeinanderfolgenden Tagen mit je 50 g feuchtem Nitrosoacetanilid (80,8% an aktivem Material) behandelt. Die Innentemperatur wird auf 25—30° gehalten. Nach 2 Tagen ist die Stickstoffentwicklung mit 8,9 l abgeschlossen. Nach Abdampfen des Benzols wird mit Alkohol und Salzsäure wie oben zur Entfernung des Acetanilids gekocht, vom Anilin-chlorhydrat befreit, dann 343 g des eingesetzten Naphtholäthers bei 138—141°/12 mm abdestilliert. Der Rest wird zunächst im Hochvakuum von den teerigen Produkten, die bei der Phenylierung stets auftreten, abdestilliert (22 g schwarzer Rückstand). Die anschließende Fraktionierung im Hochvakuum liefert noch 16 g Äthoxy-naphthalin; die 48,4 g starke, zwischen 110 und 170° übergehende Fraktion, ein rotes Öl, wird als Monophenylfraktion betrachtet. Wir haben die Siedegrenzen so weit gewählt, um nur ja kein Isomeres zu übersehen; es ist sehr gut möglich, daß der höchstsiedende Anteil auch schon das Produkt der doppelten Phenylierung enthält.

Die ganze Phenylierungs-Fraktion wird mit 380 ccm methanolischer Pikrinsäurelösung (143 mg/ccm) behandelt. Über Nacht erstarrt der Kolbeninhalt zu einer roten Kristallmasse: 46,35 g *Pikrat* vom Schmp. 105—110°. Nach Einengen auf $^1/_3$ des Volumens kristallisieren noch 11,81 g aus, die schon stark durch

[35]) C. 1940, II, 2154.

Pikrinsäure verunreinigt sind. Der Pikratanteil sei mit A, der nicht zur Bildung einer schwerlöslichen Molekülverbindung befähigte Anteil mit B gekennzeichnet.

Der Pikratanteil A wird mit Chloroform und warmem, wäßrigem Ammoniak zerlegt. Das beim Abdestillieren des Chloroforms zurückbleibende Öl geht bei 117—145°/0,005 mm noch immer rotgefärbt über. Die 24,25 g starke Fraktion erstarrt beim Stehen über Nacht zum großen Teil kristallin. Man preßt auf der Nutsche sorgfältig ab, wäscht mit Methanol und erhält nach zweimaligem Umlösen aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle 11,8 g farbloser Tafeln, die bei 63° schmelzen und ein Pikrat vom Schmp. 124° liefern. Schmp. und Mischschmp. stimmen überein mit synthetischem *1-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin*.

$C_{18}H_{16}O$ (248,13) Ber. C 87,05 H 6,50
Gef. » 86,69 » 6,24

Das abgesaugte Öl wird mit den Mutterlaugen vom Umkristallisieren des 1-Isomeren vereinigt. Beim Einengen hinterbleiben 12,4 g Öl, die mit 95 ccm methanolischer Pikrinsäurelösung aufgekocht werden; die beim Erkalten auskristallisierende Molekülverbindung ist inhomogen, enthält neben einem dunkelroten ein orangerotes Pikrat. Die fraktionierte Kristallisation führte wegen der ähnlichen Löslichkeiten in kaltem Alkohol — andere Solventien mußten wie oben ausscheiden — nicht zum Ziel. Zur Trennung wurde die größere Kristallisations-geschwindigkeit des orangeroten Pikrats benutzt, das sich aus der warmen Lösung als erstes ausscheidet; das rote Pikrat wächst dann langsam auf, so daß man eine Schichtenfolge erhält. Durch wiederholtes Abgießen der noch warmen Lösungen vom schon ausgeschiedenen Pikrat konnte ein Anteil vom Schmp. 134—138° erhalten werden, der nach zweimaligem Umlösen aus Methanol den konstanten Schmp. 148° erreicht hat: 5,3 g orangerote Nadelbüschel, die als Pikrat des weiter unten synthetisierten *3-Phenyl-2-äthoxy-naphthalins* identifiziert wurden. Der aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Naphthalinkörper ging bei $190°/_{12}$ mm als fast farbloses Öl über, das beim Animpfen mit synth. 3-Phenylkörper kristallin erstarrt. Nach Umlösen aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 56°. Auch das aus dem gereinigten Kohlenwasserstoff erhaltene Pikrat schmilzt bei 148°.

Aus den vereinigten Mutterlaugen vom Abgießen und Umkristallisieren erhält man ein dunkelrotes, bei 118—120° schmelzendes Pikrat. Dessen Zerlegung ergibt nach Destillation gegen $200°/_{12}$ mm 8,8 g Öl, die nach kurzer Zeit zu kristallisieren beginnen. Umlösen aus Methanol liefert 4,5 g reinen 1-Phenylkörper mit Schmp. 63°. Mit dem Ölanteil wird die ganze Operation wiederholt: Überführen ins Pikrat, Abgießen des in der Wärme kristallisierenden Anteils usw. Es werden so noch 0,72 g reines Pikrat vom 3-Phenyl-Isomeren erhalten, das bei 148° schmilzt und in der Mischung mit dem roten Pikrat des 1-Phenyl-körpers ein Schmelzintervall von 118—136° zeigt. Der Anteil am isolierten 3-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin erhöht sich damit auf 3,12 g.

Aus dem Mutterlaugenpikrat waren lediglich noch 1,48 g reines dunkelrotes Pikrat vom Schmp. 124,5° isolierbar, weiteren 0,77 g 1-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin entsprechend, dessen Anteil sich damit auf insgesamt 17,1 g erhöht.

Der kein Pikrat bildende Anteil B wird aus der Mutterlauge nach Entfernen der Pikrinsäure isoliert und im Hochvakuum bei 0,05 mm fraktioniert. Bis 93° gehen noch 0,7 g Naphtholäther über. Die Fraktion 135—145° (21,4 g) kristallisiert beim Stehen im Eisschrank teilweise. Nach dreimaligem Umlösen aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 93° 3,4 g.

$C_{18}H_{16}O$ (248,13) Ber. C 87,05 H 6,50
Gef. » 86,99 » 6,75

Molgew. nach Rast Gef. 233
Kein Pikrat, hellrotes Trinitrofluorenonat vom Schmp. 134—135°.

Das ölige Filtrat dieses kristallisierten Anteils, der noch nicht identifiziert ist, wurde i.V. fraktioniert: bei 205—220°/12 mm 15,5 g hellbraunes Öl, das keinerlei Kristallisationsneigung zeigt. Bei 220—237°/12 mm 3,9 g Ölanteil, der nach Animpfen mit synthetischem *6-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin* langsam durchkristallisiert. Die abgepreßten Kristalle werden zweimal aus Äthanol umgelöst: 2,34 g vom Schmp. 127°, in allen Eigenschaften mit dem 6-Phenyl-isomeren übereinstimmend.

$C_{18}H_{16}O$ (248,13) Ber. C 87,05 H 6,50
Gef. » 87,05 » 6,39

Aus 47,7 g Phenylierungs-anteil wurden also in reinem Zustand isoliert: 17,1 g 1-Phenyl-, 3,1 g 3-Phenyl- und 2,3 g 6-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin sowie 3,9 g vom Schmp. 93°.

1-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin

2-Äthoxy-naphthalin wird mit 1 Mol Brom in Eisessig umgesetzt zum bei 66° schmelzenden 1-Brom-körper. Die Darstellung der Magnesiumverbindung machte Schwierigkeiten, da anscheinend die Späne von einer den vollständigen Umsatz hemmenden, schwerlöslichen Grignardverbindung überzogen wurden. Schon V. Grignard[36]) umging diese Schwierigkeit durch die „Mitführungsmethode", im Zusatz von Äthylbromid bestehend.

2,5 g nach H. Gilman und R. H. Kirby[37]) aktiviertes Magnesium werden mit 1 ccm Äthylbromid in 50 ccm Äther in Reaktion gebracht. Alsdann läßt man 8,3 g 1-Brom-2-äthoxy-naphthalin zutropfen und gleichzeitig 6 g Äthylbromid, um ein Einschlafen der Reaktion zu verhindern. Nach dreistündigem Sieden gibt man 8 g Cyclohexanon unter Kühlen zu. Die Aufarbeitung der Cyclohexenyl-verbindung erfolgt wie auf S. 173. 1-Cyclohexenyl-2-äthoxy-naphthalin kristallisiert aus Methanol in bei 45° schmelzenden Prismen, reduziert stark Permanganat und bildet ein bei 107° schmelzendes Pikrat.

Molgew. nach Rast: Ber. 253 Gef. 249.

Bei der Dehydrierung mit der berechneten Menge Schwefel erhält man 26% d. Th. an bei 63° schmelzendem *1-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin.*

Molgew. nach Rast: Gef. 247

3-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin

3-Brom-2-naphtylamin[17]) ließ sich in Eisessig mit Schwefelsäure und Natriumnitrit ohne Schwierigkeit diazotieren, die Verkochung zum Phenol war aber präparativ nicht ergiebig. Einer Patentvorschrift[38]) folgend, die den unmittelbaren Austausch von Aminogruppe gegen Hydroxyl in β-Naphtylamin und Derivaten behandelt, erwiesen sich folgende Reaktionsbedingungen als günstig.

500 mg 3-Brom-2-naphtylamin werden mit 4 ccm 18proc. wäßriger Salzsäure drei Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wird in heißer Natronlauge gelöst, filtriert, mit Salzsäure versetzt. Das ausfallende Brom-naphthol wird in

[36]) C. r. **198**, 625, 2217.
[37]) Rec. **54**, 771 (1935).
[38]) DRP 74879, Farbwerke Höchst.

Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen, eingeengt und bei einer Badtemperatur von 180—190°/12 mm destilliert. Das farblose Öl erstarrte und schmolz nach einer zweiten Destillation bei 81—82°: 305 mg = 61% d. Th. Aus dem alkaliunlöslichen Anteil konnten 85 mg Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Bei Ansätzen über 1 g fiel die Ausbeute.

Bei der Verätherung des 3-Brom-2-naphthols versagt die beim Naphthol so glatt verlaufende Reaktion mit Alkohol und Schwefelsäure. Der hemmende Einfluß von Halogensubstitution auf diese Reaktion ist bekannt[39]).

4,3 g 3-Brom-2-naphthol werden in 25 ccm abs. Alkohol gelöst und portionsweise mit wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt, bis bei gelindem Sieden die CO_2-Entwicklung beendet ist. Es wird dann noch 0,5 g Carbonat zugesetzt und mit 2,5 ccm Äthylbromid 3 Stunden auf dem Wasserbad rückfließend gekocht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. V. nimmt man in Wasser-Chloroform auf, entzieht der Chloroform-lösung mit Alkali eine kleine Menge unveränderten Naphthols. Das beim Einengen der Lösung zurückbleibende gelbbraune Öl wird zweimal i. V. destilliert, dann aus Methanol umkristallisiert: 4,05 g *3-Brom-2-äthoxy-naphthalin* vom Schmp. 79°.

Zur Überführung in die Organomagnesiumverb. bedurfte es wieder der oben beschriebenen Mitführungsgrignardierung. Das *3-Cyclohexenyl-2-äthoxy-naphthalin* wurde als Öl erhalten, das ein bei 93° schmelzendes orangerotes Pikrat liefert.

Das bei der Schwefeldehydrierung (wie oben) erhaltene hellgelbe Öl gibt die Baeyersche Probe nicht mehr. Das orangerote *Pikrat* schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 148° und wird nach Trocknen bei 100° i. V. analysiert:

$C_{24}H_{19}O_8N_3$ (477,18) Ber. C 60,36 H 4,01 N 8,80
Gef. » 60,46 » 4,10 » 8,81

Aus 500 mg synthetischem Pikrat wird der Naphthalinkörper in Freiheit gesetzt, der nach der Destillation kristallisiert und aus Methanol in farblosen, bei 56° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

$C_{18}H_{16}O$ (248,13) Ber. C 87,05 H 6,50
Gef. » 87,20 » 6,32

6-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin

Die Verätherung des 6-Brom-2-naphthols[40]) wird wie oben mit Äthylbromid und Kaliumcarbonat vorgenommen. *6-Brom-2-äthoxy-naphthalin* aus Methanol in farbl. Kristallen vom Schmp. 81°. Die über die Grignardverbindung bereitete *6-Cyclohexenyl*-Verbindung geht bei 215—223°/12 mm über und erscheint aus Methanol in farblosen, fettig glänzenden Blättchen vom Schmp. 104°; kein Pikrat; Molekülverbindung mit Trinitrofluorenon aus Eisessig in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 152—154°.

3 g 6-Cyclohexenyl-2-äthoxy-naphthalin werden in 20 ccm siedendem Xylol mit 10 g Choranil dehydriert. Aus der nach 3 Stunden Kochen dunkelbraunen Lösung kristallisieren beim Erkalten 4,2 g Tetrachlor-hydrochinon. Das Filtrat

[39]) L. F. Fieser und W. C. Lothrop, Am. 57, 1459 (1935).
[40]) Org. Synth. 20, 18 (1940).

wird mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Es scheidet sich ein schmutzig-grauer Körper aus, der aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert in farblosen Blättchen erscheint und bei 127° schmilzt. Die Ausbeute am *6-Phenyl-2-äthoxy-naphthalin* beträgt 1,95 g = 64% d. Th. Weder mit Pikrinsäure noch mit Trinitrofluorenon eine Molekülverbindung. Identisch mit dem 127°-Isomeren aus der Phenylierung.

Ullmannsche Carbazol-Synthese mit N-(β-Naphtyl)-benzotriazol

2-β-Naphtylamino-3-nitro-benzoesäure (VIII)

27,6 g 2-Brom-3-nitro-benzoesäure[41]) werden mit 55 g β-Naphtylamin und 250 ccm Toluol zum Sieden erhitzt. Die schwerlösliche Säure geht innerhalb 30 Minuten in Lösung; gleichzeitig scheiden sich aus der tieforangeroten Lösung Kristallkrusten von β-Naphtylamin-chlorhydrat aus. Nach vierstündigem Kochen wird in 500 ccm siedende n-Salzsäure eingegossen, kurz aufgekocht. Die wäßrige Phase wird noch heiß abgehebert, zur Entfernung des β-Naphtylamins erneut mit siedender verd. Salzsäure durchgerührt. Zwischen Toluol- und Wasserphase scheidet sich dabei schon die gelbe Nitrosäure grobkristallin aus. Noch warm wird abgesaugt, mit Toluol gewaschen, an der Luft getrocknet: 27,2 g vom Schmp. 178—189°. Die beim Erkalten und Einengen der Toluollösung sich abscheidenden Fraktionen sind inhomogen. Beim Ausziehen mit verd. Ammoniak bleiben 5 g schwach gefärbter neutraler Substanz zurück, in der eventuell das Säure-β-naphthalid vorliegt. Ansäuern der ammoniakalischen Lösung liefert weitere 2,4 g der Säure vom Schmp. 175—184°, so daß sich die Gesamtausbeute an Rohprodukt auf 29,6 g = 86% d. Th. bezogen auf Bromnitro-benzoesäure, beläuft.

Umlösen aus viel Benzol liefert die Säure in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 194°. Die alkalische Lösung ist rot. Analysiert wird das bei 100° i. V. getrocknete Präparat.

$C_{17}H_{12}N_2O_4$ (308,12) Ber. C 66,21 H 3,93
Gef. » 66,62 » 4,18

1,2-Benzo-phenazin-5-carbonsäure (XI)

6,0 g 2-β-Naphtylamino-3-nitro-benzoesäure werden in 40 ccm 96proc. Alkohol heiß gelöst und mit einer Lösung von 15,4 g Zinnchlorür in 12 ccm halbconc. wäßriger Salzsäure versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelrot, scheidet nach wenigen Minuten eine braune, feinkristalline Masse aus, bei der es sich um das Semichinon von XI handeln dürfte. Die durch Wasserzusatz vervollständigte Fällung wird abgesaugt, gewaschen und mit heißer verd. Natronlauge unter Luftzutritt digeriert, wobei sich das gut kristallisierte blaßgelbe Natriumsalz der Säure XI abscheidet. Nach Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung wird abgesaugt, mit verd. Salzlösung gewaschen, an der Luft getrocknet: 5,0 g Na-Salz.

[41]) Org. Synth., Coll. Vol. I, 48, 120.

Beim Digerieren des feingepulverten Na-Salzes mit 2n-Salzsäure wird die Säure XI in Freiheit gesetzt, die aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 255° kristallisiert.

$C_{17}H_{10}N_2O_2$ (274,10) Ber. C 74,43 H 3,68 N 10,22
Gef. » 74,71 » 3,87 » 9,96

In conc. Salzsäure löst sich die Substanz mit orangeroter Farbe, scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Versetzt man die stark salzsaure Lösung mit ganz wenig Zinnchlorür, tritt sofort die braune Semichinon-Fällung auf. Beim Eintragen der Säure in siedend heiße starke Zinnchlorür-Lösung wird diese farbige Reduktionsstufe übersprungen.

Da die Molekulargewichtsbestimmung von XI in Campher nicht möglich war, wurde der Konstitutionsbeweis durch Decarboxylierung erbracht. 1 g Säure wird mit 2 g Kalk gemischt und im Säbelkölbchen kräftig erhitzt. Es geht ein gelbes, sofort kristallin erstarrendes Öl über: 450 mg. Es wird aus Benzol, dann aus Aceton unter Zusatz von Tierkohle umgelöst zu blaßgelben Kristallen vom Schmp. 141—141,5°.

$C_{16}H_{10}N_2$ (230,1) Ber. C 83,44 H 4,38
Gef. » 83,40 » 4,37

Der Schmp. der Literatur für *1,2-Benzophenazin* ist 142° [42]).

2-β-Naphtylamino-3-amino-benzoesäure (IXb)

6,5 g Nitrosäure (VIII) werden in 250 ccm 96proc. Alkohol gelöst und mit 60 mg Platinoxyd unter Wasserstoff geschüttelt. Innerhalb 2 Stunden werden 1530 ccm Wasserstoff aufgenommen; ber. für 3 Mol 1570 ccm. Die ausgeschiedene Aminosäure wird nach Zusatz weiterer 150 ccm Alkohol in der Hitze gelöst. Die Lösung wird heiß vom Katalysator abfiltriert, 15 Minuten mit Tierkohle gekocht, dann auf 150 ccm eingeengt. Der beim Erkalten resultierende Kristallbrei wird scharf abgesaugt und getrocknet: 4,8 g schwach gelbgrün gefärbtes Material = 82% d. Th. Nach mehrfachem Umlösen aus Äthanol farblose Spieße vom Schmp. 215°. Zur Analyse wird bei 100° i. V. getrocknet:

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ (278,14) Ber. C 73,35 H 5,76 N 10,07
Gef. » 73,49 » 5,31 » 9,83

Acetylderivat Schmp. 314°.

Bei der Destillation der Aminosäure über Kalk geht ein dunkelrotes Öl über, das beim Stehen aus Methanol kristallisiert. Nach Umlösen schmilzt das farblose *2-β-Naphtylamino-anilin* (IXa) bei 84°. Schwerlösliches Chlorhydrat. Farbloses Acetylderivat, das bei 158—159° schmilzt.

N-β-Naphtyl-benzotriazol-7-carbonsäure (Xb)

4,0 g der Aminosäure (IXb) werden in 15 ccm 2n-Ammoniak und 40 ccm Wasser gelöst, mit 1,8 g Natriumnitrit versetzt und aus einem Tropftrichter innerhalb zwei Stunden in 300 ccm 5proc. Salzsäure unter lebhaftem Turbinieren und Außenkühlung mit Wasser eingetropft. Nach weiteren vier Stunden Rühren wird abgesaugt und getrocknet: 4,15 g vom Schmp. 230—245°. Umkristallisieren aus 80 ccm Eisessig führt zu 3,83 g nahezu farbloser Prismen vom Schmp. 253°. Zur Analyse gelangt ein mehrfach aus Alkohol umgelöstes, bei 254° schmelzendes Präparat.

$C_{17}H_{11}N_3O_2$ (289,12) Ber. N 14,54 Gef. N 14,77

[42]) O. Fischer und E. Hepp, B. 20, 2474 (1887).

N-β-Naphtyl-benzotriazol (Xa)

1. Durch Decarboxylierung der Carbonsäure Xb. 3,00 g Xb werden mit 0,5 g Kupferpulver und 50 ccm Paraffinöl 3 Stunden auf 240° erhitzt. Die CO_2-Abspaltung beginnt schon gegen 200° und ist nach 20 Minuten beendet. Nach dem Erkalten wird vom Kupferpulver abgesaugt, das Kupferpulver zweimal mit wenig Methanol ausgekocht. Die Paraffinöllösung wird mit 10mal 10 ccm Methanol ausgeschüttelt, die methanolischen Auszüge auf 30 ccm eingeengt, kalt von Öltropfen abgegossen, mit Tierkohle aufgekocht, auf dem Wasserbad das Lösungsmittel vertrieben. Aus Benzol beim Erkalten reichlich Kristalle, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen werden; unter Aufarbeitung der Mutterlauge 2,18 g Naphtyl-benzotriazol vom Schmp. 105°, 86% d. Th. Die Substanz geht gegen 220°/11 mm völlig unzersetzt als kristallin erstarrendes Öl über. Analysiert wird ein mehrfach aus Methanol umgelöstes, bei 107° schmelzendes Präparat.

$C_{16}H_{11}N_3$ (245,12) Ber. C 78,33 H 4,52 N 17,15
Gef. » 78,73 » 4,65 » 17,07

2. Aus 2-β-Naphtylamino-anilin (IXa). 0,1 g Amin werden in 2 ccm Eisessig gelöst und mit 70 mg Natriumnitrit in 0,3 ccm Wasser diazotiert. Die rote Lösung wird nach 10 Minuten mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgezogen. Der Extrakt wird mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet, an Aluminiumoxyd gereinigt und eingedunstet. Nach Aufkochen mit Methanol unter Zusatz von Tierkohle wird eingeengt; aus kleinem Volumen blaßrote Nadeln, die bei 105—106° schmelzen und mit dem Präparat nach 1. keine Depression geben.

Ringschluß zum Benzocarbazol (XIII und XIV)

Die beiden Benzo-carbazole finden sich in der Literatur beschrieben. Das bei 330° schmelzende lineare Isomere (XIV)[13] ist in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich als das bei 135° schmelzende angulare (XIII)[26].

Es schien uns notwendig, die Konstitution des angularen Isomeren zu prüfen durch Dehydrierung seines Tetrahydro-derivats, das beim Fischerschen Indol-Ringschluß aus dem β-Naphtyl-hydrazon des Cyclohexanons entsteht[2]) und dessen angularer Bau sicher ist.

500 mg 1,2,3,4-Tetrahydro-5,6-benzo-carbazol (Schmp. 137°) werden mit 250 mg 20proc. Platinkohle innerhalb 7 Stunden auf 340° erhitzt. Bei der Destillation gehen zwischen 260 und 300°/12 mm 150 mg kristallin erstarrenden Öls über. Nach Umlösen aus Benzol-Petroläther Schmp. 135°. Der Mischschmp. mit dem Ausgangsmaterial liegt bei 110—127°, der mit dem weiter unten erhaltenen niedrigschmelzenden Benzocarbazol zeigt keine Erniedrigung.

Pyrolyseversuche

1. 1,00 g Carbonsäure Xb werden mit 2,2 g Kalk gemischt und aus einem Säbelkölbchen mit freier Flamme destilliert. Gegen 450° gehen 0,7 g rötlichen, kristallin erstarrenden Öls über, das in viel Aceton auf-

[13]) C. Graebe und Knecht, A. 202, 2 (1880).

genommen wird. Aus der auf 25 ccm eingeengten Lösung kristallisieren 230 mg blaß gefärbter Tafeln vom Schmp. 332—335° (Berl-Kuhlmann-Block); aus der Mutterlauge weitere 45 mg (XIV) vom Schmp. 322 bis 329°. Die Lösung von XIV zeigt schon am Tageslicht intensive blaue Fluoreszenz.

$C_{16}H_{11}N$ (217,1) Ber. C 88,44 H 5,11
Gef. » 88,29 » 4,96

Nach Reinigung des Materials aus der Mutterlauge durch Destillation aus einer kleinen Retorte kristallisieren aus ganz kleinem Volumen Aceton noch 19 mg des linearen Benzocarbazols. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird in wenig Benzol aufgenommen und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt: 265 mg Kristalle vom Schmp. 131—133°. Die gefärbte Mutterlauge wird an einer kleinen Aluminiumoxyd-Säule entfärbt und eingeengt, wobei weitere 15 mg des angularen Benzocarbazols vom Schmp. 133—134° erhalten werden. Nach mehrfachem Umlösen aus Benzol-Petroläther Schmp. 135°.

$C_{16}H_{11}N$ (217,1) Ber. C 88,44 H 5,11
Gef. » 88,50 » 5,30

Die Gesamtausbeute an Benzocarbazolen beträgt 43% d. Th.
1 : 1,05 ist das Verhältnis des angularen zum linearen Isomeren.

2. Ein 10-ccm-Säbelkolben mit Claisenaufsatz aus schwerschmelzbarem Jenaer Glas trägt einen durchbohrten Korkstopfen mit Trichterrohr und Hahn von 5 mm lichter Weite. Die Bohrung des Hahnkükens ist auf der einen Seite mit Glycerin-Bleiglätte-Kitt verschlossen. Während der Boden des Kolbens mit einem Bunsenbrenner auf dunkle Rotglut gebracht wird, füllt man 300 mg β-Naphtyl-benzotriazol (Xa) in den Pulvertrichter ein. Unter Anlegen eines schwachen Vakuums (durch Glaswollebausch Absaugen der Substanz vermeiden!) wird durch Drehen des Hahnes die zu brenzende Substanz in kleinen Anteilen zur Reaktion gebracht, die von starker Verkohlung begleitet ist. Das Reaktionsprodukt wird mit 3mal 10 ccm siedendem Aceton aus dem Kolben gelöst, mit Tierkohle aufgekocht, die Isomerentrennung wie oben vorgenommen. Insgesamt werden 78 mg lineares und 76 mg angulares Benzocarbazol rein erhalten, einer Gesamtausbeute von 59% d. Th. und einem Isomerenverhältnis von angular: linear von 1 : 1,03 entsprechend.

3. Die Carbonsäure (Xb) wird unter den gleichen Bedingungen wie unter 2. gebrenzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte aus 500 mg Säure 61 mg lineares und 65 mg angulares Benzocarbazol. Ausbeute 33% d. Th. Isomerenverhältnis 1 : 0,94.

4. Pyrolyse von Naphtyl-triazol (Xa) bei der Mindest-Temperatur. 495 mg Substanz werden in einem Mikrodestillationskölbchen, das mit einem Gasmeßgefäß verbunden ist, im Metallbad erhitzt. Die Gasentwicklung setzt gegen 330° ein und wird durch 5 Stunden bei 325—330° zu Ende geführt, wobei insgesamt 47,5 ccm Gas entweichen (ber. 50,5 ccm Stickstoff). Alsdann wird das Reaktionsprodukt bei 220—230/1 mm übergetrieben. Zunächst geht ein gut kristallisierendes gelbes Öl über, dann wird der schwerer flüchtige lineare Körper sublimiert, wobei ein Glaswollebausch im Kölbchenhals ein Versprühen verhindert. Die übliche Lösungsmitteltrennung liefert 153 mg des linearen und 166 mg des an-

gularen Körpers. Bei einer Gesamtausbeute von 73% d. Th. beträgt das Verhältnis des angularen zum linearen Isomeren 1 : 0,92.

Ein gleicher Versuch wurde unter Zusatz von 300 mg Gattermannschem Kupferpulver (frisch reduziert mit Zinkstaub aus Kupfersulfatlösung) durchgeführt. Eine Erniedrigung der Brenztemperatur war nicht feststellbar. Aufarbeitung führte zum Isomerenverhältnis 1 : 0,83. Ob die relative Zunahme des angularen Isomeren bei diesen beiden Versuchen unter den mildesten Temperaturbedingungen reell ist, vermögen wir nicht sicher zu entscheiden.

5. Stickstoff-Abspaltung aus der Carbonsäure (Xb). 500 mg Säure werden in einem Mikrodest.-Kölbchen im Metallbad erhitzt. Oberhalb des Schmp., gegen 260°, setzt langsame Sublimation ein. Innerhalb von 5 Stunden werden bei 280—300°/11 mm insgesamt 330 mg Substanz übergetrieben, wobei die letzten Anteile ein zähes dunkles Öl darstellen. Das Reaktionsprodukt ist zu über 90% alkalilöslich; die Entbindung des Stickstoffs erfolgt also vor der Decarboxylierung. Aus Methanol kristallisiert ein Gemisch von Benzocarbazol-carbonsäuren, das bei 185—235° schmilzt und durch fraktionierte Kristallisation nicht zu trennen ist, wie Vorversuche lehrten. Es wird daher das ganze Reaktionsprodukt mit 1 g Kalk gemischt und durch Destillation decarboxyliert. Dabei entweichen nur 4,5 ccm Gas; die Desazotierung war also schon bei der primären Pyrolyse nahezu abgeschlossen. Die Trennung liefert 68 mg lineares und 93 mg angulares Benzocarbazol. Das Verhältnis von 1 : 0,73 ist nicht sehr zuverlässig wegen der kleinen Ausbeuten. Beim langsamen Abdunsten der letzten Petroläther-Mutterlauge erhält man noch 31 mg gelbe Kristalldrusen, die bei 90—100° schmelzen und nicht näher untersucht wurden.

Synthesen in der Diphenylenoxyd-Reihe

Von *Kurt Schimmelschmidt*

(Aus dem Zentrallaboratorium der Farbwerke Höchst)

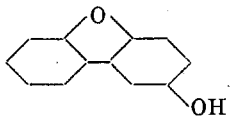
(Eingelaufen am 15. November 1949)

Nach unseren Erfahrungen[1]) mußte das 2-(2′,3′-Oxynaphtoylamino)-3-methoxy-diphenylenoxyd (V) für bestimmte technische Zwecke besonders wertvoll sein. Tatsächlich erfüllt das aus 2,3-Oxy-naphtoesäure durch Kondensation mit 2-Amino-3-methoxy-diphenylenoxyd (IV) aufgebaute Produkt unsere Erwartungen[2]). Das 2-Amino-3-methoxy-diphenylenoxyd[3]) (IV) wurde aus dem 3-Oxy-diphenylenoxyd (I) durch Methylieren zum 3-Methoxy-diphenylenoxyd (II), Nitrieren zum 2-Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyd (III) und Reduktion gewonnen.

[1]) D.R.P. 572 473, D.R.P. 574 964, D.R.P. 556 477.

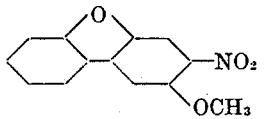
[2]) D.R.P. 718 348, D.R.P. 720 853.

[3]) D.R.P. 681 640.



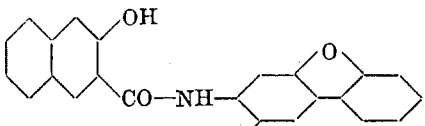
I

[II: OCH_3]



III

[IV: NH_2]



V

Für die Herstellung des 3-Oxy-diphenylenoxyds (I) waren 3 Wege bekannt, die alle vom Diphenylenoxyd ausgehen:

a) Das nur schwierig zugängliche 3-Amino-diphenylenoxyd[4]) wird als Diazoniumverbindung, die sehr stabil ist, in Phosphorsäure bei hohen Temperaturen verkocht[5]).

b) Das durch Bromieren von Diphenylenoxyd leicht zugängliche 3-Brom-diphenylenoxyd[6]) gibt beim Erhitzen mit Alkalilaugen 3-Oxy-diphenylenoxyd[7]).

c) Das 3-Brom-diphenylenoxyd wird in die magnesiumorganische Verbindung übergeführt, die, mit Sauerstoff behandelt, das 3-Oxy-diphenylenoxyd liefert[8]).

Eine Herstellung der in den Stellungen 5—8 substituierten 3-Oxy-diphenylenoxyde, deren Untersuchung uns in obigem Zusammenhang wünschenswert erschien, war nach diesen Verfahren nicht möglich. Wir haben daher nach einer neuen Synthese von 3-Oxy-diphenylenoxyden Ausschau gehalten.

Nach einem von uns früher angewandten Verfahren[9]) — Umsetzung aromatischer Diazoverbindungen mit Benzochinon und Reduktion der hierbei entstehenden Phenyl-chinone — war es möglich, eine große

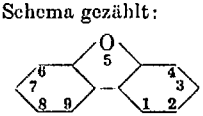
[4]) Borsche und Schacke, B. 56, 2499 (1923); Gilman und Mitarbeiter, Am. Soc. 56, 2475 (1934).

[5]) D.R.P. 591 213.

[6]) Borsche und Bothe, B. 41, 1940 (1908).

[7]) D.R.P. 606 350.

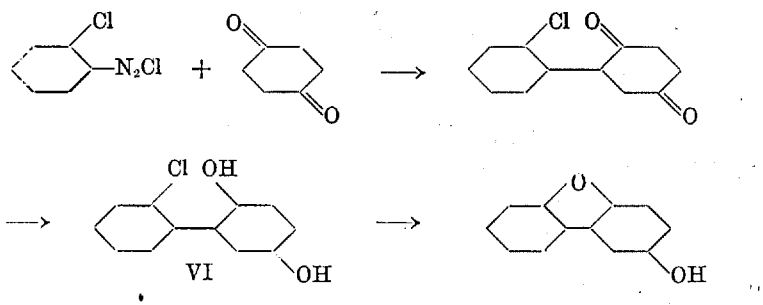
[8]) Gilman, Byrwater und Parker, Am. Soc. 57, 885 (1935); in amerikanischen Zeitschriften werden die Stellungen von „Dibenzo-furan" nach folgendem von dem im Beilstein verwandten abweichenden Schema gezählt:



[9]) D.R.P. 566 521.

Reihe von 2,5-Dioxy-diphenylen herzustellen, in denen die Stellungen 2′ bis 6′ beliebig substituiert sein konnten. Wir versuchten nun, aus dem 2′-Chlor-2,5-dioxy-diphenyl (VI) durch Salzsäureabspaltung zum 3-Oxy-diphenylenoxyd zu kommen.

Dieser Ringschluß erfolgte nach vielen Vorversuchen, die in verdünnten Laugen mit und ohne Katalysatoren zu keinem Erfolg führten, glatt in einer Kalischmelze[10]), obwohl das Diphenylenoxyd selbst, allerdings bei etwas höheren Temperaturen, durch die Kalischmelze zum 2,2′-Dioxy-diphenyl aufgespalten wird[11]). Damit war der Ausgangspunkt zu einer genauen Durcharbeitung dieser neuen Synthese des 3-Oxy-diphenylenoxyds und seiner Substitutionsprodukte nach dem folgenden Schema gegeben:



I. Über die Umsetzung von Diazoniumverbindungen mit Benzochinon

Die von Günther[12]) entdeckte Herstellungsweise von Phenyl-benzochinon und seinen Substitutionsprodukten durch Umsetzung diazotierter aromatischer Amine mit Chinonen ist von Kvalnes[13]) zur Darstellung einer ganzen Reihe von substituierten Phenyl-chinonen benutzt worden. Wieland und Heymann[14]) haben bei ihren Arbeiten über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Umsetzungen die Zersetzung von Phenyldiazonium-acetat in Eisessig bei Gegenwart von Benzochinon untersucht und dabei Phenylbenzochinon in einer Ausbeute von 68% erhalten; sie sind der Ansicht, daß diese Reaktion mit den unter Zwischenbildung von Phenyl-radikalen verlaufenden — durch Umsetzung von Phenyl-azo-triphenylmethan in Benzol mit Benzochinon erhielten sie Phenylbenzochinon mit 78% Ausbeute — von ihnen untersuchten

[10]) D.R.P. 679 976; der Vorschlag, die Reaktion in einer Kalischmelze durchzuführen, stammt von Dr. Karl Zahn.

[11]) Kraemer und Weißgerber, B. 34, 1662 (1901).

[12]) D.R.P. 508 395.

[13]) Am. Soc. 56, 2478 (1934).

[14]) A. 514, 145 (1935).

Reaktionen vieles gemeinsam hat. Huisgen und Horeld[15]) haben in ihrer Arbeit über die Phenylierung aromatischer Verbindungen die Zersetzung von Nitrosoacetanilid in Benzol bei Gegenwart von Benzochinon untersucht und dabei Phenyl-benzochinon mit 30% Ausbeute erhalten. Sie lehnen einen Radikal-mechanismus ab und schlagen einen kryptoradikalischen Feldmechanismus vor, bei dem die Reaktionsteilnehmer das molekulare Kraftfeld nicht verlassen.

Die Umsetzung der Diazoniumverbindungen mit Chinonen unter den von Günther vorgeschlagenen Bedingungen[12]) oder die von Kvalnes angewandte Methodik[13]) — beide arbeiten bei Gegenwart von organischen Lösungsmitteln — führt in günstigen Fällen zu Ausbeuten von etwa 85%. Sehr oft aber schwanken die Ausbeuten bei ein- und derselben Diazonium-verbindung ohne ersichtlichen Grund weit hin und her, und Kvalnes hat festgestellt, daß einzelne Diazonium-verbindungen, wie z. B. die des o-Nitro-anilins[13]) bei der Umsetzung mit Benzochinon kein 2′-Nitro-phenyl-benzochinon, sondern nur Harze liefert.

Wir haben uns daher zunächst bemüht, bessere experimentelle Bedingungen für die Phenylierung von Benzochinon zu finden. Als beste Variante stellte sich das langsame Zulaufen der wäßrigen Lösung des Diazoniumchlorids zu einer gekühlten Suspension von Benzochinon in Wasser bei Gegenwart der zur Neutralisation der Gesamtsäure erforderlichen Menge von Natriumbicarbonat heraus. Die Diazonium-verbindung wird bei dieser Ausführungsform, wenn man sie unter der Oberfläche einlaufen läßt, momentan verbraucht, sie kann durch Kupplungs-Reaktionen auf mit β-Naphthol-natrium getränktem Papier oder besser auf mit Naphthol-AS imprägnierten Baumwollstreifen nicht nachgewiesen werden. Man kann Benzochinon nach dieser Methode direkt mit einer Diazonium-salz-lösung titrieren und erhält mit sehr guten Ausbeuten die substituierten Phenyl-benzochinone, beispielsweise auch das nach Kvalnes[13]) nicht zugängliche 2′-Nitro-phenyl-benzochinon.

Bei der Umsetzung von Diazonium-verbindungen mit Benzochinon unter den eben beschriebenen Bedingungen beobachtet man gelegentlich, daß die Stickstoffentwicklung plötzlich aussetzt. Man kann dann das Diazoniumsalz in dem Ansatz sofort nachweisen. Diese Erscheinung tritt vor allem dann auf, wenn der Ansatz zu stark abgekühlt wurde, oder wenn die Lösung der Diazonium-verbindung zu schnell zulief. Stellt man den Zulauf der Diazolösung ab oder erwärmt man den Ansatz etwas, so tritt auch nach Stunden z. B. beim o-Chlorbenzol-diazoniumchlorid keine weitere Reaktion auf, die Diazonium-verbindung kann dauernd nachgewiesen werden. Wir fanden, daß man die Reaktion z. B. durch Zusatz von etwas Soda wieder zum Anspringen bringen kann, die Stickstoff-Entwicklung setzt wieder ein und die Reaktion auf die

[15]) A. 562, 137 (1949).

Diazonium-verbindung verschwindet. Man kann dann den Ansatz normal zu Ende führen.

Diese Beobachtung über das Stehenbleiben der Reaktion bei Gegenwart von beiden Reaktionspartnern und ihre Wiederingangsetzung ist sehr auffällig. Sie führt zu der Überlegung, daß die Reaktion gar nicht mit dem Benzochinon abläuft, sondern daß in dem System noch ein dritter Stoff vorhanden sein muß, der zum Ablauf der Reaktion unbedingt erforderlich ist. Da Benzochinon durch Soda unter Bildung von Oxybenzochinon und Hydrochinon bzw. Chinhydron zersetzt wird, glaubten wir, daß Hydrochinon, das im normalen Benzochinon immer enthalten ist, der für den Ablauf der Reaktion notwendige dritte Stoff ist. Als wir zu einem steckengebliebenen Ansatz eine Spur Hydrochinon gaben, setzte die Reaktion sofort wieder lebhaft ein und ging dann normal zu Ende.

Wir haben uns nun reinstes Benzochinon durch Dehydrierung von Hydrochinon mit Natriumbromat in schwefelsaurer Lösung[16]) hergestellt und die Reaktion mit o-Chlorbenzol-diazonium-chlorid unter den vorhin angegebenen Bedingungen untersucht. Führt man die Reaktion in der bei der Herstellung des reinen Benzochinons anfallenden Suspension aus, so tritt keinerlei Umsetzung auf, erst nach Zusatz von Spuren Hydrochinon springt die Stickstoff-Entwicklung an. Saugt man das Benzochinon nach seiner Herstellung ab, so tritt, vor allem bei Anwendung von Papierfiltern, die Stickstoff-Entwicklung meistens ein, da sich dann schon Spuren von Chinhydron gebildet haben, die zur Auslösung der Reaktion hinreichen.

Mit dieser in vielen Fällen immer wieder bestätigten Beobachtung glauben wir den Beweis erbracht zu haben, daß bei der Umsetzung von Diazonium-Verbindungen mit Benzochinon das Hydrochinon eine wichtige Rolle spielt.

Setzt man Hydrochinon selbst bei Gegenwart von Natriumbicarbonat mit einer Lösung von o-Chlorbenzol-diazoniumchlorid um, so erhält man unter Stickstoff-Entwicklung und heftigem Schäumen unter Verbrauch von mehreren Molekülen der Diazoverbindung nur schmierige Harze, aus denen nichts Brauchbares zu isolieren ist.

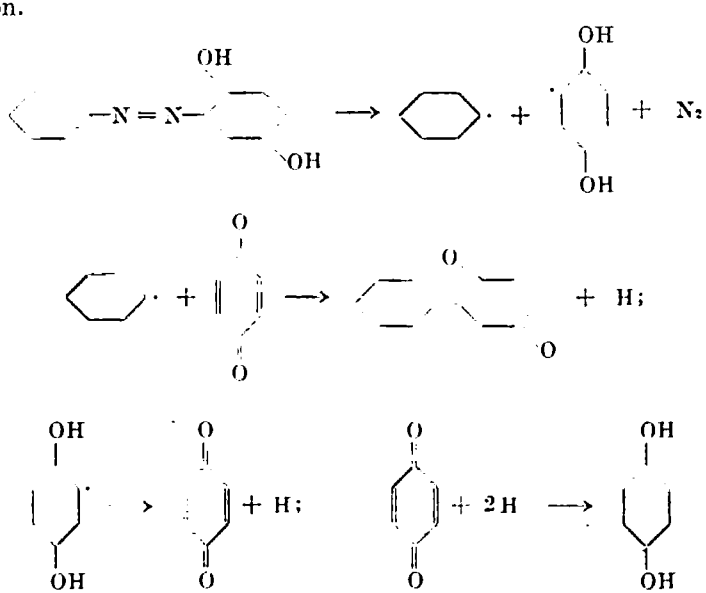
Wir stellen uns den Reaktionsmechanismus bei der Umsetzung einer Diazonium-Verbindung mit Benzochinon so vor, daß aus dem diazotierten aromatischen Amin und Hydrochinon zunächst irgendein Zwischenprodukt entsteht, das sofort mit Benzochinon unter Bildung von Phenyl-benzochinon und Hydrochinon reagiert. Dieses Hydrochinon setzt sich dann erneut mit der Diazonium-Verbindung um und so fort. Gibt man die Lösung der Diazonium-Verbindung zu rasch zu oder kühlt man den Ansatz zu stark ab, so ist von dem suspendierten Benzochinon nicht genügend im Wasser gelöst. Die weitere Umsetzung der Zwischenverbindung wird dann nicht vom Benzochinon, sondern von der Dia-

[16]) Journ. chem. Educ. 1938, 494.

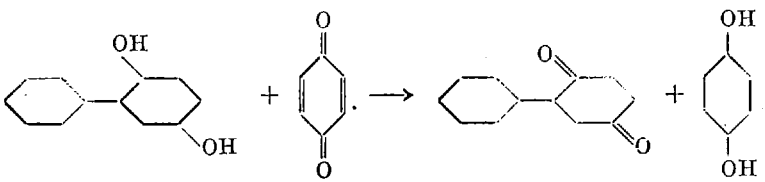
zonium-Verbindung besorgt. Dadurch wird die Rückbildung von Hydrochinon unterdrückt, und die Reaktion kommt zum Stillstand.

Über die Natur dieses Zwischenproduktes können wir zunächst nur Vermutungen äußern, da unsere Arbeiten hierüber durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen wurden. Es ist möglich, daß als Zwischenprodukt das äußerst instabile Phenyl-azo-hydrochinon entsteht, das vielleicht durch das Benzochinon unter Stickstoff-Abspaltung zum Phenyl-benzochinon oxydiert wird, wobei Benzochinon in Hydrochinon übergeht.

Viel wahrscheinlicher scheint uns aber ein Reaktionsmechanismus zu sein, bei dem das Phenyl-azo-hydrochinon sich genau so wie das von Wieland und Heymann[14]) untersuchte Phenyl-azo-triphenylmethan verhält. Dieses zerfällt in Stickstoff und die Radikale Phenyl und Triphenylmethyl. Das Phenylradikal reagiert mit Benzochinon unter Bildung von Phenyl-benzochinon, der freiwerdende Wasserstoff findet sich als Chinhydron wieder. Das Triphenylmethyl-radikal reagiert mit Benzochinon unter Bildung des Hydrochinon-bis-triphenylmethyläthers. Beim Zerfall des Phenyl-azo-hydrochinons bei Gegenwart von Benzochinon würden also Stickstoff und die Radikale Phenyl und Hydrochinonyl entstehen. Das Phenyl-radikal reagiert wie oben mit Benzochinon unter Bildung von Phenyl-benzochinon und einem Wasserstoffatom. Das Hydrochinonyl-radikal wird sich unter Bildung von Benzochinon und einem weiteren Wasserstoffatom stabilisieren. Beide Wasserstoffatome reagieren dann mit Benzochinon unter Bildung von Hydrochinon.



Der Reaktionsmechanismus könnte aber auch so verlaufen, daß Hydrochinon direkt von der Diazonium-Verbindung bzw. dem Diazotat phenyliert wird und das entstehende Phenyl-hydrochinon vom Benzochinon zum Phenyl-benzochinon dehydriert wird unter Bildung eines weiteren Moleküls Hydrochinon.



Diese Deutung des Reaktionsmechanismus erscheint uns zunächst unwahrscheinlich, da einmal die Phenylierungen mit Diazotaten nicht so glatt verlaufen wie die hier untersuchte Reaktion, und da es unwahrscheinlich ist, daß das Diazotat dann Benzochinon nicht angreifen sollte.

Um die Frage zu klären, versuchten wir, das *Phenyl-azo-hydrochinon* in die Hände zu bekommen. Die direkte Kupplung von Benzol-diazoniumchlorid mit Hydrochinon zum Azofarbstoff geht nach Witt und Johnson[17]) *nicht*, sie liefert, wie vorhin beschrieben, nur unerfreuliche Harze. Dagegen haben diese Autoren Hydrochinon-mono-benzoat ankuppeln können. Die von ihnen beschriebene alkalische Verseifung des Kupplungsproduktes dürfte nach unseren Versuchen nicht zum Phenyl-azo-hydrochinon führen, da diese Hydrochinon-Derivate in alkalischer Lösung außerordentlich oxydabel sind. Leider mußten wir bei Kriegsausbruch unsere weiteren Untersuchungen abbrechen und konnten sie auch noch nicht wieder aufnehmen, so daß die einwandfreie Klärung des Reaktionsmechanismus zur Bildung des Phenylbenzochinons noch offenbleibt.

Am Schluß dieses Abschnittes möchten wir noch auf das auffallende Verhalten bei der Umsetzung von Diazonium-Verbindungen mit 2-Oxy-1,4-naphthochinon hinweisen. In schwach essigsaurer Lösung bekommt man hier die normale Azokupplung in 3-Stellung[18]), während in alkalischer Lösung das 2-Oxy-naphthochinon zu 2-Oxy-3-phenyl-1,4-naphthochinon phenyliert wird[19]). Allerdings läßt sich nach unseren Versuchen die Ausbeute bei dieser Reaktion nicht mit der bei der Umsetzung von Diazonium-Verbindungen mit Benzochinon erzielbaren guten Ausbeute vergleichen.

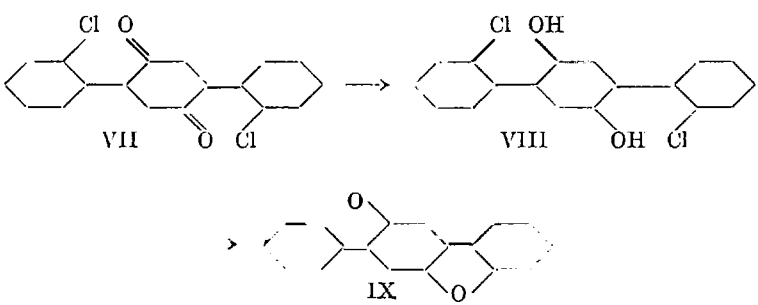
[17]) B. 26, 1909 (1893).
[18]) Kehrmann und Goldenberg, B. 30, 2125 (1897).
[19]) Neunhoeffer und Weise, B. 71, 2703 (1938).

Mit den am Beispiel des 2′-Chlor-phenyl-benzochinons erarbeiteten experimentellen Ergebnissen hatten wir nun eine allgemein anwendbare Versuchsmethodik an der Hand, um alle gewünschten substituierten 2′-Chlor-phenyl-benzochinone und die zugehörigen Hydrochinone herzustellen.

II. Herstellung von Diphenylenoxyd-Derivaten

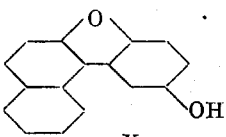
Die Kalischmelze des 2′-Chlor- oder 2′-Brom-2,5-dioxy-diphenyls liefert bei 170° bis 240° das 3-Oxy-diphenylenoxyd. Da die offenen Kalischmelzen wegen des gebildeten Wassers stark schäumen, ist die Durchführung des Ringschlusses im Autoklaven mit 50proc. Kalilauge oder Natronlauge günstiger.

Verwendet man an Stelle von reinem 2′-Chlor-2,5-dioxy-diphenyl das nicht gereinigte Reduktionsprodukt aus dem rohen 2′-Chlor-phenyl-benzochinon, so erhält man beim Ringschluß neben dem alkalilöslichen 3-Oxy-diphenylenoxyd in geringer Menge einen alkaliunlöslichen Stoff, der nach seiner Analyse das *Bis-benzofurano-benzol* (IX) darstellt. Bei der Umsetzung von diazotiertem o-Chloranilin mit Benzochinon entsteht also in geringem Ausmaß durch doppelte Phenylierung das 2,5-Bis-(2′-chlor-phenyl)-benzochinon (VII), das über das 2,2″-Dichlor-2′,5′-dioxyterphenyl (VIII) in obige Verbindung, die man auch als 2,2′,5′,2″-Dioxido-terphenyl (IX) bezeichnen kann, übergeht.

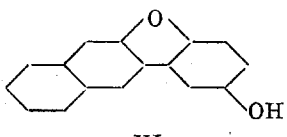


Genau wie beim 2′-Chlor-2,5-dioxy-diphenyl verläuft der Ringschluß bei den verschiedenen Methyl-Substitutionsprodukten unter Bildung des 5-, 6-, 7- und 8-Methyl-3-oxy-diphenylenoxyds. Ebenso konnten mehrere Dimethyl-3-oxy-diphenylenoxyde hergestellt werden. Aus diesen methyl-substituierten 3-Oxy-diphenylenoxyden konnten die zugehörigen 3-Oxy-diphenylenoxyd-carbonsäuren durch Oxydation der sauren Schwefelsäureester mit Kaliumpermanganat gewonnen werden.

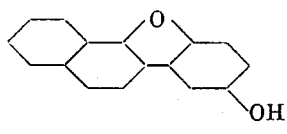
Setzt man diazotierte o-Halogen-naphtylamine mit Benzochinon um, reduziert zu den Hydrochinonen und unterwirft diese der Kalischmelze, so erhält man das 5,6-Benzo-3-oxy-diphenylenoxyd (X), 6,7-Benzo-3-oxy-diphenylenoxyd (XI) und 7,8-Benzo-3-oxy-diphenylenoxyd (XII). Während sich die Verbindungen X und XII farblos in verd. Laugen lösen, löst sich die Verbindung XI, ein Oxy-brasan, darin unter Gelbfärbung.



X



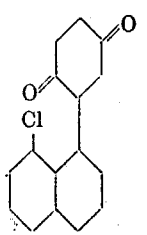
XI

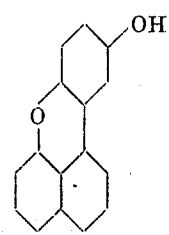


XII

Verwendet man an Stelle der o-Halogen-naphtylamine *peri*-Halogen-naphtylamine, so erhält man z. B. aus diazotiertem 8-Chlor-1-naphtylamin und Benzochinon das 8′-Chlor-1′-naphtyl-benzochinon (XIII), dessen Hydrochinon bei der Kalischmelze unter Bildung eines sauerstoffhaltigen 6-Ringes in das *7-Oxy-1,9-benzo-xanthen* (= 7-Oxy-10-oxa-benzanthren-1,9) (XIV) übergeht. Diese Verbindung ist gelb ge-

XIII





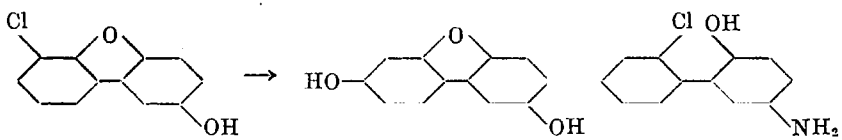
XIV

färbt, zeigt in organischen Lösungsmitteln schon in äußerster Verdünnung eine prachtvoll blauviolette Fluoreszenz wie der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff[20]) und löst sich in verd. Laugen und in Schwefelsäure mit gelber Farbe und kräftiger grüner Fluoreszenz. Vom 5,8-Dichlor-1-naphtylamin ausgehend konnten wir das 2-Chlor-7-oxy-1,9-benzo-xanthen aufbauen, das ganz ähnliche Eigenschaften zeigte.

Ausgehend von den zugänglichen Chlor-anisidinen konnten wir das 5-, 6- und 7-Methoxy-3-oxy-diphenylenoxyd herstellen. Hierbei muß eine offene Kalischmelze unter ganz bestimmten Bedingungen durchgeführt werden, da sonst die Methoxygruppe verseift wird und 3,5-, 3,6- und 3,7-Dioxy-diphenylenoxyde entstehen.

[20]) Kruber, B. 70, 1559 (1937).

Mit den 4 für unsere Reaktion in Frage kommenden Dichlor-anilinen konnte das 5-, 6-, 7- und 8-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd aufgebaut werden. Auch hier muß beim Ringschluß wesentlich vorsichtiger als beim 3-Oxy-diphenylenoxyd gearbeitet werden, da sonst das Chlor gegen eine Hydroxylgruppe ausgetauscht wird. Dabei erhält man aus dem 7- und 8-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd denselben Stoff, der das 3,7-Dioxy-diphenylenoxyd darstellt; er ist mit dem aus dem 7-Methoxy-3-oxy-diphenylenoxyd durch Verseifung hergestellten 3,7-Dioxy-diphenylenoxyd identisch, ebenso sind die durch Methylierung auf beiden Wegen hergestellten Dimethyläther identisch. Beim Austausch des Chlors im 8-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd (XV) tritt also die dafür eintretende Hydroxylgruppe in die 7-Stellung unter Bildung des 3,7-Dioxy-diphenylenoxyds (XVI).



XV XVI XVII

Durch Erhitzen mit Ammoniak im Autoklaven konnten wir das 6-, 7- und 8-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd in das 6-, 7- und 8-Amino-3-oxy-diphenylenoxyd überführen; hierbei trat keine Umlagerung ein.

Setzt man 2′-Chlor-phenyl-benzochinon mit Hydroxylamin-chlorhydrat um, so erhält man 2-(2′-Chlor-phenyl)-benzochinon-4-oxim bzw. das 2′-Chlor-2-oxy-5-nitroso-diphenyl, das durch Reduktion in das 2′-Chlor-2-oxy-5-amino-diphenyl (XVII) übergeht. Bei der Kalischmelze erhält man hieraus 3-Amino-diphenylenoxyd[4]). Auch diese Reaktion kann auf die weiter substituierten 2′-Chlor-phenyl-benzochinone übertragen werden. Durch Entaminieren der so erhältlichen substituierten 3-Amino-diphenylenoxyde kann man eine Anzahl sonst nicht oder nur schwer herstellbarer Substitutionsprodukte des Diphenylenoxyds herstellen.

III. Über die Nitrierung des 3-Oxy-diphenylenoxyds und seines Methyläthers

Wird das 3-Methoxy-diphenylenoxyd (XVIII)[21]) in Chlorbenzol mit conc. Salpetersäure nitriert, so entstehen nur Mononitro-Verbindungen. Aus dem Lösungsmittel kristallisiert mit etwa 80proc. Ausbeute das 2-Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyd (XIX). Die Trennung des in der Mutterlauge verbleibenden Gemisches ist sehr schwierig. Neben weiteren Mengen 2-Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyd isoliert man das 4-Nitro-

[21]) Gilman und van Ess, Am. Soc. 61, 1365 (1939).

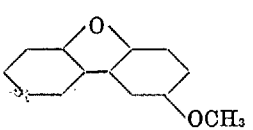
3-methoxy-diphenylenoxyd (XX). Wesentlich einfacher ist die Trennung nach Reduktion des Mutterlaugen-Gemisches zu Amino-3-methoxy-diphenylenoxyden, aus denen nach der Acetylierung das sehr hoch schmelzende 4-Acetamino-3-methoxy-diphenylenoxyd zuerst auskristallisiert; aus den Mutterlaugen kann man dann das 2-Acetamino-3-methoxy-diphenylenoxyd isolieren. Aus den erhaltenen Ausbeuten kann man errechnen, daß bei der Nitrierung von 3-Methoxy-diphenylenoxyd etwa 90% 2-Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyd (XIX) und 10% 4-Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyd (XX) entstehen.

Versucht man, das 3-Oxy-diphenylenoxyd zu nitrieren, so bekommt man bei Anwendung von conc. Salpetersäure oder einem Überschuß von verd. Salpetersäure immer nur das 2,4-Dinitro-3-oxy-diphenylenoxyd, erst mit der genau berechneten Menge verd. Salpetersäure erhält man hier ein Gemisch von Mononitro-Verbindungen. Die quantitative Trennung des Gemisches ist schwierig. Wesentlich besser erfolgt sie auch hier nach Methylierung zu Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyden, Reduktion zu Aminen und deren Acetylierung. Bei der Mononitrierung des 3-Oxy-diphenylenoxyds entsteht auf 4 Teile 4-Nitro-3-oxy-diphenylenoxyd (XXI) 1 Teil 2-Nitro-3-oxy-diphenylenoxyd (XXII).

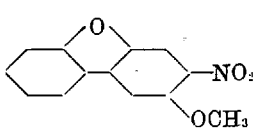
Das daraus durch Reduktion gewonnene 4-Amino-3-oxy- (XXIII) und 2-Amino-3-oxy-diphenylenoxyd (XXIV) ließen sich über die Mono- oder Diacetylverbindung in die Oxazole (XXV) und (XXVI) überführen, womit die o-Stellung beider Substituenten bewiesen ist. Das 4-Amino-3-methoxy-diphenylenoxyd läßt sich im Gegensatz zu dem 2-Amino-3-methoxy-diphenylenoxyd mit Diazonium-Verbindungen in saurer Lösung zu Amino-azo-Verbindungen ankuppeln, da es zur 4ständigen Aminogruppe die freie p-Stellung 1 besitzt.

Das gegensätzliche Verhalten des 3-Methoxy-diphenylenoxyds, das zu 90% in 2-Stellung nitriert wird und des 3-Oxy-diphenylenoxyds, das zu 80% in 4-Stellung nitriert wird, ist ebenso auffällig wie die übrigen Substitutions-Verhältnisse am Diphenylenoxyd[22]).

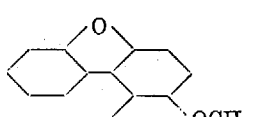
Das 3-Oxy-diphenylenoxyd wird von Diazo-Verbindungen in 4-Stellung angekuppelt[23]), wir haben den Azofarbstoff aus Sulfanilsäure und 3-Oxy-diphenylenoxyd gespalten und durch Acetylierung und Überführung in das Oxazol (XXV) festgestellt, daß die Kupplung quantitativ in die Stellung 4 geht.



XVIII

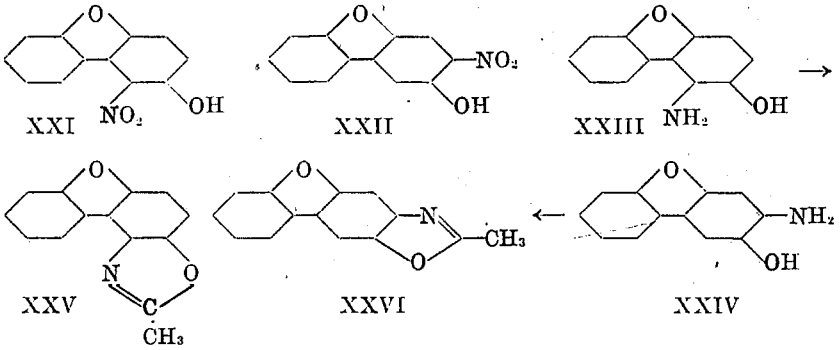


XIX



XX

[22]) Gilman und Mitarbeiter, Am. Soc. 56, 2473 (1934).
[23]) Gilman und van Ess, Am. Soc. 61, 3146 (1939).



Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1934—1939 mit Unterbrechung im Zentrallaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Höchst in der von Dr. Karl Zahn geleiteten Gruppe durchgeführt. An der experimentellen Bearbeitung waren die Herren Dr. Oskar Schneider (†), Dr. Leo Pfeuffer(†) und Dr. Erich Brandes beteiligt. Herr Dr. Karl Zahn, der am 15. 3. 1945 bei einem Fliegerangriff schwer verletzt wurde und am 16. 3. 1945 gestorben ist, hat durch Ratschläge und häufige Diskussionen diese Arbeit sehr gefördert.

Der Werksleitung der Farbwerke Höchst danke ich verbindlichst für die Genehmigung, die vorliegende Arbeit zu veröffentlichen.

Versuchsteil

1. Umsetzung von Diazoniumverbindungen mit Benzochinon

2'-Chlor-phenyl-benzochinon

a) Herstellung aus reinem Benzochinon

220 g Hydrochinon werden in 2 l Wasser mit 121 g Kaliumbromat und 110 ccm 1n-Schwefelsäure im Wasserbad auf 60—75° erhitzt, bis alle Chinhydron-Kristalle verschwunden sind und eine rein gelbe Benzochinon-Suspension vorliegt, die dann abgekühlt wird[16]).

325 g frisch destilliertes o-Chlor-anilin werden in eine Mischung von 500 ccm conc. Salzsäure und 500 ccm heißem Wasser eingerührt und die heiße Suspension des Chlorhydrats unter Rühren zuletzt in einer Kältemischung auf —10° abgekühlt. Nach Zusatz von 2 kg feingeklopftem Eis läßt man unter die Oberfläche der gerührten Suspension aus einem Tropftrichter so rasch wie möglich 350 ccm 40proc. Natriumnitritlösung zulaufen. Man erhält eine klare, fast farblose Lösung; sie muß kongosauer sein und auf salpetrige Säure positiv reagieren. Die Lösung wird filtriert und, vor grellem Tageslicht geschützt, kühl aufbewahrt; es sind 3500—4000 ccm Diazolösung.

Die nach obiger Vorschrift erhaltene Suspension von Benzochinon wird in eine etwa 10 l fassende Schale gespült, mit Eiswasser auf +5° abgekühlt und 350 g reines Natriumbicarbonat zugesetzt. Bei einem mit entsprechender Graduierung versehenen Tropftrichter, an dessen Ablaufrohr eine nach oben umgebogene Kapillare von etwa 1 mm lichter Weite angebracht ist, wird in Kapillare und Ablaufrohr Wasser eingesogen, und dann der Tropftrichter so angebracht, daß das offene Ende der Kapillare dicht an die Rührarme heranragt. Sofort nach Zugabe des Natriumbicarbonats läßt man nun bei +5 bis +8° die Diazolösung so zutropfen, daß in der Minute etwa 25 ccm zulaufen.

Bei Anwendung von ganz reinem Benzochinon und Natriumbicarbonat kann man in der Suspension sofort die Diazonium-verbindung nachweisen, wenn man einen Tropfen des Gemisches auf mit Naphthol-AS getränkter Baumwolle oder mit β-Naphtholnatrium getränktem Papier aufträgt; man erhält sofort eine rote Kupplung. Setzt man der Reaktionslösung nun eine Spur Hydrochinon zu, so setzt sofort eine Gasentwicklung ein, und die Reaktion auf die Diazoverbindung ist verschwunden. Man läßt nun die Diazolösung mit der oben angegebenen Geschwindigkeit zulaufen und prüft von Zeit zu Zeit, ob der Ansatz noch alkalisch ist und die Diazolösung verbraucht wird. Durch entsprechende Einstellung der Rührgeschwindigkeit muß dafür gesorgt werden, daß der mit den festen Produkten beladene Schaum dauernd in die Flüssigkeit hineingezogen wird.

Sobald etwa 104% der berechneten Menge der Diazolösung eingelaufen sind, hört die Gasentwicklung auf. Das gelb gefärbte Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man erhält 450 g rohes und daraus 410 g i. V. (Sdp. 160—162°/3) destilliertes *2'-Chlor-phenyl-benzochinon* entspr. einer Ausbeute von 90% d. Th., bezogen auf umgesetztes o-Chlor-anilin und 93,8% d. Th., bezogen auf Hydrochinon. Der Destillationsrückstand von 33 g besteht im wesentlichen aus den Zersetzungsprodukten mehrfach phenylierter Benzochinone.

Die Substanz kristallisiert aus Methanol oder Alkohol in gelben Kristallen vom Smp. 82—83°.

$C_{12}H_7O_2Cl$ (218,6) Ber. Cl 16,22 Gef. Cl 16,70, 16,59

Kocht man das Chinon in Alkohol mit Anilin, so erhält man das *2-(2'-Chlor-phenyl)-3,6-dianilido-benzochinon-1,4*, das aus Chlorbenzol in rotvioletten Nadeln vom Smp. 204° kristallisiert.

$C_{24}H_{17}O_2N_2Cl$ (400,7) Ber. N 6,99 Gef. N 6,89, 7,04

b) Herstellung aus technischem Benzochinon

Setzt man technisches Benzochinon, wie eben beschrieben, mit o-Chlorbenzol-diazoniumchlorid um, so springt die Reaktion sofort an. Je nach dem Gehalt an Hydrochinon beobachtet man am Schluß der Reaktion das Auftreten eines zähen Schaumes, der sich nur sehr schwer in der Reaktionslösung wieder verteilt. Bricht man jetzt die Umsetzung ab, so erhält man ein tiefgelbes 2'-Chlorphenyl-benzochinon, das sich in einer alkalischen Hydrosulfitlösung fast restlos auflöst. Führt man aber die Umsetzung weiter, bis die Reaktion auf Diazoverbindungen positiv wird, so erhält man je nach dem Gehalt des eingesetzten Benzochinons an Hydrochinon gelbe bis braune Präparate, die sich in alkalischer Hydrosulfitlösung unter Zurücklassung eines unlöslichen Harzes auflösen. Dementsprechend erhält man hier bei der Reinigung durch Vakuumdestillation erheblich mehr Destillationsrückstand als bei der rechtzeitig abgebrochenen Umsetzung.

2'-Chlor-2,5-dioxy-diphenyl (VI)

218 g reines 2'-Chlor-phenyl-benzochinon werden mit 200 ccm Chlorbenzol und 400 ccm Wasser übergossen und unter heftigem Rühren auf einmal 200 g Natriumhydrosulfit zugesetzt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches steigt von 20° auf 55°, das im ersten Moment sich dunkelbraun färbende Reaktionsgemisch hellt sich rasch auf und das Hydrochinon kristallisiert schneeweiß aus. Nach dem Abkühlen in Eiswasser wird der Ansatz abgesaugt und mit Wasser und Benzol nachgewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 212 g 2'-Chlor-2,5-dioxy-diphenyl vom Smp. 98—101°. Aus Chlorbenzol umkristallisiert zeigt es den Smp. 118—119°.

$C_{12}H_9O_2Cl$ (220,6) Ber. Cl 16,07 Gef. Cl 16,10

2'-Nitro-phenyl-benzochinon

280 g o-Nitro-anilin werden eine Stunde mit 880 ccm conc. Salzsäure verrührt, Eis zugesetzt und, wie beim o-Chlor-anilin beschrieben, mit 280 ccm 40proc. Natriumnitritlösung diazotiert.

Die Diazolösung läßt man, wie vorher beschrieben, langsam bei 12—13° in eine Suspension von 220 g Benzochinon in 2 l Wasser und 600 g Natriumbicarbonat einlaufen. Zuerst wird das Benzochinon durch das sich bildende 2'-Nitrophenyl-benzochinon etwas verschmiert, nach einiger Zeit werden aber die zusammengeballten festen Produkte wieder kristallin und zerfallen. Der Ansatz geht dann normal zu Ende. Das gelbbraune Rohprodukt kristallisiert aus Alkohol in gelben derben Kristallen vom Smp. 101—102°.

$C_{12}H_7O_4N$ (229,1) Ber. N 6,11 Gef. N 6,74, 6,51

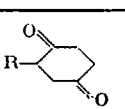
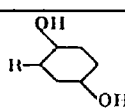
Behandelt man das 2'-Nitro-phenyl-benzochinon in Eisessig mit Chlor zuerst unter Kühlung und dann bis 100°, so kristallisiert nach dem Erkalten das *2-(2'-Nitro-phenyl)-3,5,6-trichlor-benzochinon-1,4* aus, aus Eisessig gelbe Kristalle vom Smp. 155—156°.

$C_{12}H_4O_4NCl_3$ (332,5) Ber. N 4,21 Cl 32,05
Gef. » 4,43 » 31,79

Kocht man dieses Produkt in Alkohol mit Anilin, so erhält man nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol das *2-(2'-Nitro-phenyl)-3,6-dianilido-5-chlor-benzochinon-1,4* als grünschwarze Nadeln vom Smp. 255—256°.

$C_{24}H_{16}O_4N_3Cl$ (445,5) Ber. N 9,42 Cl 7,96
Gef. » 9,27 » 8,23

In der folgenden Tabelle sind die Smp. einer Reihe von substituierten Phenyl-benzochinonen und Phenyl-hydrochinonen zusammengestellt, die alle nach den vorher beschriebenen Verfahren unter geringer Veränderung der Temperaturen hergestellt wurden.

	R		
1.	3-Methyl-2-chlor-phenyl-	100—101	178—179
2.	4-Methyl-2-chlor-phenyl-	108—110	150—151
3.	5-Methyl-2-chlor-phenyl-	121—122	163—164
4.	6-Methyl-2-chlor-phenyl-	70— 71	—
5.	2,3-Dichlor-phenyl-	147—149	170—172
6.	2,4-Dichlor-phenyl-	110—111	182—183
7.	2,5-Dichlor-phenyl-	115—116	173—174
8.	2,6-Dichlor-phenyl-	106—108	134—135
9.	4-Methoxy-2-chlor-phenyl-	122—124	186—188
10.	5-Methoxy-2-chlor-phenyl-	131—132	133—134
11.	6-Methoxy-2-chlor-phenyl-	98— 99	173—174
12.	4,5-Dimethyl-2-brom-phenyl-	95— 96	191—192
13.	2-Chlor-1-naphtyl-	138—139	157—158
14.	1-Chlor-2-naphtyl-	152—153	141—142
15.	3-Brom-2-naphtyl-	170—171	214—215

2. Ringschlußreaktionen durch Kalischmelzen

3-Oxy-diphenylen-oxyd (I)

a) 500 g reines 2′-Chlor-2,5-dioxy-diphenyl werden unter Zusatz von 25 g Natriumhydrosulfit mit 500 ccm Kalilauge (50%) und 75 ccm Wasser im Autoklaven 4 Std. auf 190° (12 atü) oder 2 Std. auf 210° (16 atü) oder 1 Std. auf 230° (23 atü) erhitzt. Aus der alkalischen, nicht mehr autoxydablen Lösung erhält man nach dem Ansäuern mit Salzsäure 400 g rohes 3-Oxy-diphenylenoxyd, das i. V. von 20 mm bei 210—220° destilliert 394 g reines 3-Oxy-diphenylenoxyd (94,5% d. Th.) vom Smp. 134—135° ergibt[8]). Aus Toluol Nadeln vom Smp. 134—135°, Acetylverbindung Smp. 118—119°.

b) 8 g Kaliumhydroxyd werden im Reagensglas mit einigen Tropfen Wasser geschmolzen. Bei 170° werden 2 g 2′-Chlor-2,5-dioxy-diphenyl und 0,2 g Natriumhydrosulfit eingetragen, es bildet sich eine gelbgefärbte Suspension des Kaliumsalzes vom Ausgangsmaterial in der Kalischmelze. Beim Erhitzen auf 190—200° tritt der Ringschluß ein, und die Temperatur steigt auf 230—240°. Auf der Schmelze schwimmt das Kaliumsalz des 3-Oxy-diphenylenoxyds als Ölschicht. Die Schmelze wird mit Wasser verdünnt und angesäuert. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus Toluol das 3-Oxy-diphenylenoxyd vom Smp. 133—135°.

c) *2,2′,5′,2″-Dioxido-terphenyl* (IX). Führt man die Kalischmelze wie unter a) mit 500 g rohem 2′-Chlor-2,5-dioxy-diphenyl, das aus ungereinigtem 2′-Chlorphenyl-benzochinon hergestellt wurde, aus, so erhält man eine alkalische Lösung von 3-Oxy-diphenylenoxyd, in der im Gegensatz zu obigem Versuch ein fein verteilter, z. T. aus kleinen Blättchen bestehender Niederschlag sich befindet. Saugt man die Lösung ab, so erhält man etwa 10 g Rückstand, während die Aufarbeitung der filtrierten Lösung auf 3-Oxy-diphenylenoxyd, wie unter a) angegeben, durchgeführt werden kann.

Aus dem Rückstand erhält man durch Umkristallisieren aus Chlorbenzol das 2,2′;5′,2″-Dioxido-terphenyl in farblosen Blättchen vom Smp. 265—266°.

$C_{18}H_{10}O_2$ (258) Ber. C 83,70 H 3,88
Gef. » 83,41 » 3,94

d) *3-Methoxy-diphenylenoxyd* (II)[21]): 184 g 3-Oxy-diphenylenoxyd werden in 180 ccm Wasser und 180 ccm Kalilauge (50%) aufgelöst und bei 60—70° unter Rühren 140 g Dimethylsulfat zugetropft. Dann wird der Ansatz noch 2 Std. am Rückfluß gekocht. Läßt man ihn unter Rühren langsam abkühlen, so beobachtet man, daß bei 30—35° der ölige Methyläther zu kristallisieren beginnt. Die alkalische Suspension wird abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das lufttrockene 3-Methoxy-diphenylenoxyd wird i. V. von 3 mm bei 140—145° destilliert, es zeigt dann den Smp. 43°. Durch Umkristallisation aus Methanol und erneute Vakuumdestillation bekommt man ein Produkt vom Erst. Punkt 45,1°.

8-Methyl-3-oxy-diphenylenoxyd. 234 g 3′-Methyl-2′-chlor-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 1) werden mit 400 ccm Kalilauge (50%) und 10 g Natriumhydrosulfit im Autoklaven 2 Std. auf 230° erhitzt. Die Schmelze wird angesäuert und das abgeschiedene Produkt i. V. destilliert (Sdp. 170/3 mm): 180 g (91% d. Th.), die aus Benzol oder viel Wasser in seidigen Nädelchen vom Smp. 132—133° kristallisieren.

$C_{13}H_{10}O_2$ (198,15) Ber. C 78,76 H 5,09
Gef. » 78,74 » 5,15

Methyläther Smp. 77—79°.

7-Methyl-3-oxy-diphenylenoxyd. Obiger Ansatz mit dem 4'-Methyl-2'-chlor-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 2) durchgeführt, liefert 184 g destilliertes Produkt (93% d. Th.). Aus Toluol glänzende weiße Blättchen vom Smp. 148—149°.

$C_{13}H_{10}O_2$ (198,15) Ber. C 78,76 H 5,09 OH-Zahl 284
Gef. » 78,57 » 5,12 » 270

Acetylverbindung: Smp. 131—132°; *Methyläther* Smp. 50—51°.

6-Methyl-3-oxy-diphenylenoxyd. Obiger Ansatz mit dem Präparat Nr. 3 der Tab. durchgeführt, liefert die Substanz, die aus Toluol in glänzenden Blättchen vom Smp. 160—161° kristallisiert.

$C_{13}H_{10}O_2$ (198,15) Ber. C 78,76 H 5,09
Gef. » 78,77 » 5,12

Acetylverbindung Smp. 117—118°.

5-Methyl-3-oxy-diphenylenoxyd. Das durch Reduktion von 232 g 6'-Methyl-2'-chlor-phenyl-benzochinon (Tab. Nr. 4) erhaltene ölige Hydrochinon wird wie oben mit Kalilauge im Autoklaven erhitzt. Das Reaktionsprodukt kristallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Smp. 137—138°.

$C_{13}H_{10}O_2$ (198,15) Ber. C 78,76 H 5,09
Gef. » 78,22 » 4,96

3-Oxy-diphenylenoxyd-5-carbonsäure. 100 ccm trockenes Pyridin werden in einer Kältemischung abgekühlt, 10 ccm Chlorsulfonsäure eingetropft und bei Zimmertemperatur 20 g 5-Methyl-3-oxy-diphenylenoxyd dazugegeben. Nach einstündigem Rühren wird der Ansatz noch 2 Std. auf 60° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird in eine Lösung von 16 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser gegossen und das Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert. In die zurückbleibende verd. Lösung werden bei Zimmertemperatur unter Rühren langsam 35—40 g Kaliumpermanganat eingetragen, bis sich nach längerem Rühren ein Überschuß davon im Auslauf anzeigt. Durch Zusatz von etwas Alkohol wird der Überschuß beseitigt. Die heiße Lösung wird vom Braunstein abgesaugt und gut mit heißem Wasser gewaschen. Die Filtrate werden mit Salzsäure kongosauer gestellt und einige Zeit zur Zersetzung der sauren Schwefelsäureester gekocht. Nach dem Erkalten wird die abgeschiedene Säure abgesaugt. Aus Eisessig glänzende Blättchen vom Smp. 246—247°.

$C_{13}H_8O_4$ (288) Ber. OH-Zahl 246 Gef. OH-Zahl 229

6,7-Dimethyl-3-oxy-diphenylenoxyd. In eine aus 600 g Kaliumhydroxyd, 200 g kristallisiertem Natriumacetat und 50 ccm Wasser durch Erhitzen in einem Glas- oder Eisengefäß (kein Kupfer!) auf 200° bereitete Schmelze werden langsam nebeneinander 550 g 4',5'-Dimethyl-2'-brom-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 12) und 60 g Natriumhydrosulfit eingetragen und die Schmelze dann auf 230° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern erhält man 380 g Rohprodukt, das i. V. bei 210°/3 mm destilliert, 295 g Diphenylenoxyd (74% d. Th.) liefert. Aus Chlorbenzol Blättchen vom Smp. 194—195°.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212) Ber. OH-Zahl 265 Gef. 266,8

Geht man vom 3,4-Dimethyl-2-brom-anilin aus, so erhält man das 7,8-Dimethyl-3-oxy-diphenylenoxyd vom Smp. 127—129°, das ein verhältnismäßig schwer lösliches Kaliumsalz bildet.

Durch Umsetzung der Diazoverbindung von 4,6-Dimethyl-2-brom-anilin mit Benzochinon und Reduktion erhält man das *4',6'-Dimethyl-2'-brom-2,5-*

dioxy-diphenyl vom Smp. 142—144°, das, wie oben, einer offenen Kalischmelze unterworfen, das *5,7-Dimethyl-3-oxy-diphenylenoxyd* liefert. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Smp. 162—164°.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212) Ber. OH-Zahl 265 Gef. OH-Zahl 256,6

5.6-Benzo-3-oxy-diphenylenoxyd (X)

15 g 5′,6′-Benzo-2′-chlor-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 13) werden langsam mit 2 g Natriumhydrosulfit in eine Schmelze aus 100 g Kaliumhydroxyd und 10 g krist. Natriumacetat bei 180° eingetragen und die Schmelze dann auf 230° erhitzt. Nach der Aufarbeitung wird das Produkt aus Benzol zu weißen Nadeln vom Smp. 160° umkristallisiert; es löst sich farblos in verd. Laugen.

$C_{16}H_{10}O_2$ (234,2) Ber. C 82,03 H 4,30 OH-Zahl 240
Gef. » 81,44, 81,15 » 4,29, 4,19 » 234,3

6,7-Benzo-3-oxy-diphenylenoxyd (XI)

150 g 4′,5′-Benzo-2′-brom-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 15) werden gleichzeitig mit 20 g Natriumhydrosulfit bei 210—220° langsam in eine Schmelze aus 600 g Kaliumhydroxyd, 200 g krist. Natriumacetat und 100 ccm Wasser eingetragen. Nach dem Aufarbeiten und Destillieren i. V. erhält man eine Ausbeute von 88 g. Aus Eisessig zu Drusen vereinigte kurze derbe farblose Nadeln vom Smp. 244—245°, die sich in verd. Alkalilaugen mit gelber Farbe lösen.

$C_{16}H_{10}O_2$ (243,2) Ber. C 82,03 H 4,30
Gef. » 81,72 » 4,35

7,8-Benzo-3-oxy-diphenylenoxyd (XII)

100 g 3′,4′-Benzo-2′-chlor-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 14) werden mit 500 ccm Kalilauge (50%) und 10 g Natriumhydrosulfit im Autoklaven 2 Std. auf 250° erhitzt. Aus der geklärten Lösung wird durch Zugabe von Natronlauge das Natriumsalz von XII abgeschieden. Durch Absaugen, Lösen in Wasser und Ansäuern erhält man die freie Verbindung, die i. V. bei 218°/3 mm destilliert. Aus Chlorbenzol weiße Nadeln vom Smp. 182—183°, die sich farblos in verd. Alkalilaugen lösen.

$C_{16}H_{10}O_2$ (234,2) Ber. C 82,03 H 4,30 OH-Zahl 240
Gef. » 80,96, 80,96 » 4,31, 4,24 » 239,2

7-Oxy-1,9-benzo-xanthen (XIV)

Das durch Umsetzung von diazotiertem 8-Chlor-1-naphtylamin mit Benzochinon erhältliche Chinon (XIII) vom Smp. 120—121° wird nach Reduktion zu einem harzigen Hydrochinon mit Kalilauge und Natriumhydrosulfit im Autoklaven 1 Std. auf 260° erhitzt. Das nach der Aufarbeitung erhältliche Rohprodukt wurde i. V. bei 240—245°/3 mm destilliert. Das Xanthen kristallisiert aus Chlorbenzol in gelben Kristallen vom Smp. 171—172°.

$C_{16}H_{10}O_2$ (243,2) Ber. OH-Zahl 240 Gef. OH-Zahl 231

Es löst sich in organischen Lösungsmitteln vor allem in starker Verdünnung mit prachtvoll blauvioletter Fluoreszenz. In conc. Schwefelsäure oder in verd. Alkali erhält man gelbgefärbte Lösungen mit Grünfluoreszenz.

Acetylverbindung. Aus Methanol gelbliche, fächerförmig vereinigte lange Nadeln vom Schmp. 125—126°. *Methyläther* Smp. 128—129°.

2-Chlor-7-oxy-1,9-benzo-xanthen. 20 g 5',8'-Dichlor-1'-naphtyl-hydrochinon werden zusammen mit 4 g Natriumhydrosulfit in eine aus 60 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Wasser hergestellte Kalischmelze bei 190° eingetragen. Nach der Aufarbeitung erhält man durch Umkristallisation aus Chlorbenzol die Verbindung in gelben Nadeln vom Smp. 209—210°.

$C_{16}H_9O_2Cl$ (268,5) Ber. Cl 13,2 Gef. Cl 13,53

7-Methoxy-3-oxy-diphenylenoxyd. In eine aus 300 g Kaliumhydroxyd und 100 g krist. Natriumacetat bereitete Schmelze werden bei 180° 100 g 4'-Methoxy-2'-chlor-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 9) gleichzeitig mit 10 g Natriumhydrosulfit langsam eingetragen und die Schmelze dann rasch bis auf 210° erhitzt. Nach der Aufarbeitung erhält man 75 g Rohprodukt, das i. V. bei 230°/3 mm destilliert. Kristallisiert aus Benzol in Nadeln vom Smp. 146—147°. Durch Methylieren mit Dimethylsulfat und Kalilauge erhält man das 3,7-Dimethoxy-diphenylenoxyd (Sdp. 197—198°/3 mm), aus Eisessig farblose Blättchen vom Smp. 112—113°.

$C_{14}H_{12}O_3$ (288) Ber. C 73,68 H 5,26
Gef. » 73,65 » 5,52

Erhitzt man obige Kalischmelze einige Zeit auf 240—250°, so erhält man durch Verseifung der Methoxylgruppe das 3,7-Dioxy-diphenylenoxyd (XVI), das aus Natriumacetatlösung (2n) umkristallisiert werden kann. Aus Chlorbenzol farblose Nadeln vom Smp. 196—197°.

3,7-Diacetoxy-diphenylenoxyd Smp. 164—165°. Der aus der Dioxy-Verbindung hergestellte Dimethyläther ist mit dem eben beschriebenen 3,7-Dimethoxy-diphenylenoxyd nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch.

6-Methoxy-3-oxy-diphenylenoxyd. 310 g 5'-Methoxy-2'-chlor-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 10) werden langsam zusammen mit 30 g Natriumhydrosulfit in eine Schmelze aus 600 g Kaliumhydroxyd und 250 g krist. Natriumacetat bei 185—190° eingetragen, wobei man jedesmal das Ende des Schäumens abwartet. Die Schmelze wird mit 1500 ccm Wasser verdünnt und durch Zusatz von 1000 ccm Natronlauge (33%) das schwerlösliche Natriumsalz dieses Phenols zur Abscheidung gebracht; in der Mutterlauge befindet sich das leicht lösliche Dinatriumsalz des 3,6-Dioxy-diphenylenoxyds. Man erhält 165 g rohes 6-Methoxy-3-oxy-diphenylenoxyd, das i. V. bei 180—185°/3 mm destilliert, Smp. 116—118°. Der daraus durch Methylieren hergestellte *Dimethyläther* kristallisiert aus Cyclohexan in großen Kristallen vom Smp. 89—90°.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228) Ber. C 73,68 H 5,26
Gef. » 73,89 » 5,43

Aus den Mutterlaugen obiger Kalischmelze kann man das *3,6-Dioxy-diphenylenoxyd* durch Ansäuern isolieren, bei höheren Schmelztemperaturen erhält man fast nur dieses Produkt. Aus Chlorbenzol Smp. 239—240°.

Diacetyl-Verb. Smp. 154—155°. Der aus der Dioxyverbindung hergestellte Dimethyläther ist mit dem eben beschriebenen 3,6-Dimethoxy-diphenylenoxyd nach Smp. und Mischsmp. identisch.

5-Methoxy-3-oxy-diphenylenoxyd. In analoger Weise aus der 6'-Methoxy-Verbindung (Tab. Nr. 11) erhalten. Smp. 145—146°. Daneben entsteht das *3,5-Dioxy-diphenylenoxyd* vom Smp. 184—185°.

Diacetyl-Verb. Smp. 128—130°. Der durch Methylierung hergestellte Dimethyläther kristallisiert aus Eisessig in derben farblosen Prismen vom Smp. 70—71°.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228) Ber. C 73,68 H 5,26
Gef. » 73,53 » 5,38

8-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd (XV)

510 g 2',3'-Dichlor-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 5) werden mit 500 ccm Kalilauge (50%), 75 ccm Wasser und 25 g Natriumhydrosulfit im Autoklaven 4 Std. auf 190° erhitzt. Nach dem Ansäuern erhält man 410 g Rohprodukt, die i. V. bei 190—200°/3 mm destilliert 385 g reine Substanz (88% d. Th.) ergeben. Aus Benzol weiße Nadeln Smp. 167—169°.

$C_{12}H_7O_2Cl$ (218,5) Ber. Cl 16,25 Gef. Cl 15,91

Acetyl-Verb. Smp. 118—119°, *Methyläther* Smp. 106—108°.

Erhitzt man 10 g von XV in einer Kalischmelze aus 40 g Kaliumhydroxyd und 10 g Natriumacetat auf 230°, so erhält man ein Dioxy-diphenylenoxyd, das aus Wasser umkristallisiert bei 196—197° schmilzt, Diacetyl-Verb. Smp. 164 bis 165°, Dimethyläther Smp. 112—113°. Alle 3 Verbindungen geben mit den aus dem Verseifungsprodukt des 7-Methoxy-3-oxy-diphenylenoxyds hergestellten 3,7-Dioxy-diphenylenoxyd (XVI), dessen Diacetyl-Verb. und Dimethyläther keine Schmelzpunktsdepression. Aus dem 8-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd ist also das 3,7-Dioxy-diphenylenoxyd beim Austausch des Chlors gegen eine Hydroxylgruppe in der Kalischmelze entstanden.

8-Amino-3-oxy-diphenylenoxyd. 300 g von XV werden mit 1000 ccm Ammoniak und 40 g Kupfersulfat im Autoklaven 10 Std. auf 200° erhitzt (50—60 atü). Man erhält 260 g rohes Amin, das fast restlos in heißer verd. Salzsäure löslich ist. Smp. 230—232°. *Diacetyl-Verb.* Smp. 198—199°. *N-Acetyl-Verb.* Smp. 210—211°. *8-Acetamino-3-methoxy-diphenylenoxyd* Smp. 186—187°. *8-Amino-3-methoxy-diphenylenoxyd* Smp. 81—82°.

$C_{13}H_{11}O_2N$ (213) Ber. N 6,57 Gef. N 6,54, 6,58

7-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd. 510 g 2',4'-Dichlor-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 6) werden, wie beim 8-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd beschrieben, der Kalischmelze unterworfen. Kristallisiert aus Toluol in flachen Spießen vom Smp. 167—168°.

$C_{12}H_7O_2Cl$ (218,5) Ber. Cl 16,25 Gef. Cl 16,00

Es ergibt mit dem eben beschriebenen Isomeren vom Smp. 167—169° gemischt eine starke Schmelzpunktsdepression.

Acetyl-Verb. Smp. 142—143°, *Methyläther* Smp. 83—84°.

In einer Natriumacetat-Kalischmelze bei 250° ergibt es *3,7-Dioxy-diphenylenoxyd* vom Smp. 196—197°, das ebenso wie die Diacetyl-Verb. oder der Dimethyläther keine Schmelzpunkts-Depression mit den aus dem 8-Chlor- oder dem 7-Methoxy-3-oxy-diphenylenoxyd hergestellten 3,7-Dioxy-diphenylenoxyd und seinen Derivaten ergibt.

7-Amino-3-oxy-diphenylenoxyd. Aus dem 7-Chlor-Derivat wie bei der 8-Amino-Verb. beschrieben hergestellt. Smp. 200—202°. Dasselbe Produkt erhält man durch Synthese vom 4-Nitro-2-chlor-anilin oder vom 4-Acetamino-2-chlor-anilin ausgehend.

Diacetyl-Verb. Smp. 200—202°. *N-Acetyl-Verb.* Smp. 244—245°. *7-Acetamino-3-methoxy-diphenylenoxyd* Smp. 177—178°. *7-Amino-3-methoxy-diphenylenoxyd* Smp. 92—93°.

$C_{13}H_{11}O_2N$ (213) Ber. N 6,57 Gef. N 6,80

6-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd. 510 g 2′,5′-Dichlor-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 7) werden, wie bei der 2′,3′-Dichlor-Verb. beschrieben, der Kalischmelze unterworfen. Kristallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Smp. 184—185°.

$C_{12}H_7O_2Cl$ (218,5) Ber. Cl 16,25 Gef. Cl 16,17

Methyläther Smp. 86—88°, ergibt mit dem Isomeren vom Smp. 83—84° eine starke Schmelzpunkts-Depression.

Der Austausch des Chlors gegen eine Hydroxylgruppe geht beim 6-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd schwieriger als beim 7- oder 8-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd. 50 g 6-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd werden mit 1000 ccm Natronlauge (10%) und 5 g Kupferpulver im Autoklaven 10 Stunden auf 270° erhitzt. Man erhält *3,6-Dioxy-diphenylenoxyd*, aus Chlorbenzol Smp. 239—240°. *Diacetyl-Verb.* Smp. 154—155°. *Dimethyläther* Smp. 89—90°. Ergibt mit dem aus dem 6-Methoxy-3-oxy-diphenylenoxyd durch Verseifung der Methoxygruppe hergestellten 3,6-Dioxy-diphenylenoxyd und seinen Derivaten keine Schmelzpunkts-Depression.

6-Amino-3-oxy-diphenylenoxyd. 300 g 6-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd werden mit 1000 ccm Ammoniak und 40 g Kupfersulfat im Autoklaven 10 Std. auf 220° erhitzt. Man erhält 260 g rohes Amin, das fast restlos in verd. heißer Salzsäure löslich ist. Aus Wasser umkristallisiert Smp. 269—270°. Dasselbe Produkt erhält man durch Synthese vom 5-Nitro-2-chlor-anilin- oder vom 5-Acetamino-2-chlor-anilin ausgehend.

Diacetyl-Verb. Smp. 187—188°. *N-Acetyl-Verb.* Smp. 210—203°. *6-Acetamino-3-methoxy-diphenylenoxyd* Smp. 178—179°. *6-Amino-3-methoxy-diphenylenoxyd* Smp. 120—121°.

$C_{13}H_{11}O_2N$ (213) Ber. N 6,57 Gef. N 6,57

5-Chlor-3-oxy-diphenylenoxyd. 50 g 2′,6-Dichlor-2,5-dioxy-diphenyl (Tab. Nr. 8) werden zusammen mit 10 g Natriumhydrosulfit langsam in eine Schmelze aus 150 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Wasser bei 180° eingetragen und auf 190° nachgeheizt. Aus Benzol Smp. 148—149°.

Erhitzt man diese Substanz in einer Natriumacetat Ätzkalischmelze auf 230°, so erhält man das *3,5-Dioxy-diphenylenoxyd* vom Smp. 184—185°. Diacetylverbindung Smp. 128—130°. Dimethyläther Smp. 70—71°. Alle drei identisch mit den durch Verseifen des 5-Methoxy-3-oxy-diphenylenoxyds erhältlichen Derivaten.

6,7-Dichlor-3-oxy-diphenylenoxyd.

Das durch Umsetzung von diazotiertem 2,4,5-Trichlor-anilin mit Benzochinon erhältliche 2′,4′,5′-Trichlor-phenyl-benzochinon vom Smp. 100—102° wird zum 2′,4′,5′-Trichlor-2,5-dioxy-diphenyl vom Smp. 184—186° reduziert. 580 g dieser Verbindung werden mit 500 ccm Kalilauge (50%), 75 ccm Wasser und 25 g Na-

triumhydrosulfit im Autoklaven 4 Stunden auf 190° erhitzt. Das nach der Aufarbeitung erhältliche Rohprodukt destilliert i. V. bei 215—220°/3 mm. Man kristallisiert aus Eisessig um: Nadeln vom Smp. 203—204°.

$C_{12}H_6O_2Cl_2$ (253) Ber. Cl 28,0 Gef. Cl 26,5

Acetyl-Verb. Smp. 177—178°.

3-Amino-diphenylenoxyd

Das durch Umsetzung von diazotiertem o-Chloranilin mit Benzochinon in einem 3 Mol Ansatz gewonnene rohe 2'-Chlor-phenyl-benzochinon wird kongosauer abgesaugt, gut ausgewaschen und die feuchte Verbindung (1100—1300 g) mit 2000 ccm Methanol und 50 ccm einer 5proc. Lösung von Nekal BX (Butylnaphthalin-sulfosaures Natrium) intensiv verrührt und 300 g Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt. Nach zweistündigem Rühren ist die Umsetzung beendet. Der Ansatz wird langsam mit Wasser auf 6 l aufgefüllt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene rohe 2'-Chlor-2-oxy-5-nitroso-diphenyl wird mit 6 l Wasser und 400 g Soda unter Rühren aufgekocht. Die erhaltene gelbbraune Lösung des Natriumsalzes wird von etwas schwarzen Verunreinigungen abfiltriert und heiß bei 50—80° unter die Oberfläche einer Lösung von 2 l Wasser, 400 g Soda und 500 g Natriumhydrosulfit zulaufen lassen. Ehe die erste Hälfte eingelaufen ist, werden weitere 400 g Soda und 500 g Natriumhydrosulfit der Reduktionslösung zugegeben. Die Reduktion geht momentan vor sich und unter CO_2-Entwicklung scheidet sich das *2'-Chlor-2-oxy-5-amino-diphenyl* (XVII) aus. Smp. 176—177°. Es wird heiß abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man erhält 500—525 g dieser Verbindung, die mit 1000 ccm Kalilauge (50%) und 100 g Natriumhydrosulfit im Autoklaven 2 Std. auf 230° erhitzt wurden. Das abgeschiedene Produkt wird abgesaugt und gibt nach einer Vakuumdestillation 350 g 3-Amino-diphenylenoxyd, aus Methanol Smp. 129—130° [4]).

In analoger Weise wurde vom 4-Methoxy-2-chlor-anilin ausgehend das *7-Methoxy-3-amino-diphenylenoxyd*, aus Benzol Smp. 169—170°,

$C_{13}H_{11}O_2N$ (213) Ber. N 6,57 Gef. N 6,54, 6,58

und vom 4-Methyl-2-chlor-anilin ausgehend das *7-Methyl-3-amino-diphenylenoxyd*, aus Cyclohexan Smp. 128—129°, aufgebaut.

$C_{13}H_{11}ON$ (197) Ber. N 7,11 Gef. N 7,16, 7,15

3. Nitrierung am 3-Methoxy und 3-Oxy-diphenylenoxyd

2-Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyd (III)

Zu einer Lösung von 50 g 3-Methoxy-diphenylenoxyd in 250 ccm Chlorbenzol gibt man bei 10° unter kräftigem Rühren 50 ccm Salpetersäure (60%), die Spuren von Stickoxyden enthalten muß. Die Temperatur des Ansatzes steigt rasch auf 60—70° und das Nitrierungsprodukt kristallisiert aus. Der abgekühlte Ansatz wird abgesaugt und mit Chlorbenzol und Wasser nachgewaschen. Man erhält 50 g reine Verbindung, gelbe Nadeln vom Smp. 190—192° (81,5% d. Th.).

$C_{13}H_9O_4N$ (243) Ber. N 5,76 Gef. N 5,70, 5,59

Destilliert man aus den Mutterlaugen das Chlorbenzol mit Wasserdampf ab, so hinterbleibt ein Gemisch von Mononitroverbindungen (11 g), das mit 110 ccm Methanol ausgekocht einen Rückstand von 5 g vom Smp. 140—143° ergibt. Durch Umkristallisation aus Eisessig erhält man daraus das reine *4-Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyd* (XX) vom Smp. 154—155°.

2-Amino-3-methoxy-diphenylenoxyd (IV). 50 g 2-Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyd werden in 200 ccm Alkohol mit 20 ccm Nickelkatalysator katalytisch reduziert. Aus der vom Kontakt befreiten heißen alkoholischen Lösung kristallisiert das Amin in farblosen Kristallen vom Smp. 92°.

$C_{13}H_{11}O_2N$ (213) Ber. N 6,57 Gef. N 6,73

Acetyl-Derivat Smp. 139—140°.

Das Amin gibt in schwach salzsaurer Lösung mit p-Nitro-benzol-diazoniumchlorid keinen Azofarbstoff.

4-Amino-3-methoxy-diphenylenoxyd. 4-Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyd wird, wie eben beschrieben, katalytisch reduziert. Aus dem Alkohol kristallisiert das Amin in asbestartigen weißen Kristallen vom Smp. 96—97°.

$C_{13}H_{11}O_2N$ (213) Ber. N 6,57 Gef. N 6,79, 6,67

Acetyl-Derivat Smp. 203—205°.

Die Base kuppelt in schwach salzsaurer Lösung mit p-Nitro-benzol-diazoniumchlorid zu einem roten Azofarbstoff vom Smp. 267°, dem 1-(4'-Nitro-phenylazo)-4-amino-3-methoxy-diphenylenoxyd.

2,4-Dinitro-3-oxy-diphenylenoxyd

50 g 3-Oxy-diphenylenoxyd werden in 250 ccm Chlorbenzol mit einer Mischung von 50 ccm Salpetersäure (60%) und 100 ccm Wasser nitriert. Die Temperatur des Ansatzes steigt von 20 auf 80° und die Dinitroverbindung kristallisiert in goldgelben Blättchen vom Smp. 240° (unter Zersetzung) aus.

$C_{12}H_6O_5N_2$ (274) Ber. N 10,21 Gef. N 10,40

Methyläther Smp. 188—189°. *2,4-Diamino-3-methoxy-diphenylenoxyd* Smp. 117—118°.

4-Nitro-3-oxy-diphenylenoxyd (XXI)

184 g 3-Oxy-diphenylenoxyd werden mit 1000 ccm Chlorbenzol und 160 ccm Wasser verrührt und eine Mischung von 80 ccm Salpetersäure (60%) und 80 ccm Wasser dazugegeben. Die Temperatur des Ansatzes steigt von 20 auf 50°. Der abgekühlte Ansatz wird abgesaugt und ergibt 34 g Kristalle von 2-Nitro-3-oxy-diphenylenoxyd, die aus Chlorbenzol umkristallisiert bei 209—210° schmelzen. Aus der Mutterlauge wird das Chlorbenzol mit Wasserdampf abdestilliert, man erhält 185 g Rückstand, die mit 2000 ccm Alkohol ausgekocht neben 20 g dunklem Rückstand eine Lösung ergeben, aus der das 4-Nitro-3-oxy-diphenylenoxyd auskristallisiert. Aus Essigsäureanhydrid sehr lichtempfindliche gelbe Kristalle vom Smp. 130—132°. *Methyläther* Smp. 154—155°. Mischschmelzpunkt mit dem 4-Nitro-3-methoxy-diphenylenoxyd ohne Depression.

4-Nitro-3-acetoxy-diphenylenoxyd, aus Sprit farblose Nadeln vom Smp. 134—135°. Gibt katalytisch reduziert das Amin vom Smp. 208—209°. Erhitzt man dieses Amin über seinen Schmelzpunkt, so geht es in das *Oxazol* (XXV) über, aus Alkohol Smp. 144—145°.

$C_{14}H_9O_4N$ (223) Ber. N 6,28 Gef. N 6,29

2-Nitro-3-acetoxy-diphenylenoxyd, aus Chloroform farblose Nadeln vom Smp. 157—159°. Gibt katalytisch reduziert das entsprechende Amin vom Smp. 235—238° (unter Zersetzung). *2-Acetamino-3-acetoxy-diphenylenoxyd* Smp. 209 bis

210°. Dieses wie auch die nur am Stickstoff acetylierte Verbindung gehen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das *Oxazol* (XXVI) über; aus Cyclohexan silberglänzende Blättchen vom Smp. 136—137°.

Kupplung von 3-Oxy-diphenylenoxyd mit Diazoverbindungen.[23])

0,5 Mol Sulfanilsäure werden diazotiert und mit einer Lösung von 92 g 3-Oxy-diphenylenoxyd in 600 ccm Wasser und 155 g Kaliumhydroxyd unter Zusatz von 400 g Eis gekuppelt. Die Farbstoffsuspension wird direkt mit 230 g Natriumhydrosulfit zum rein weißen *4-Amino-3-oxy-diphenylenoxyd* (XXIII) reduziert[24]). Das abgesaugte und ausgewaschene Produkt wird über Nacht in 500 ccm Essigsäureanhydrid stehengelassen und dann im Ölbad bis 290° Eisessig und Essigsäureanhydrid abgetrieben. Der Rückstand wird i. V. destilliert und zur Befreiung von etwas 3-Acetoxy-diphenylenoxyd in 500 ccm Alkohol gelöst, mit 50 ccm Kalilauge (50%) versetzt und mit Wasser gefällt. Man erhält das reine *Oxazol* (XXV) vom Smp. 144—145°.

Die Elementaranalysen wurden im Analytischen Laboratorium der Farbwerke Höchst durchgeführt.

Die Spaltung der Pentose-nucleinsäure der Hefe mit Bleihydroxyd

(I. Mitteilung über Nucleinsäuren)

Von *Karl Dimroth, Lothar Jaenicke* und *Doris Heinzel*

(Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn)

(Eingelaufen am 28. November 1945)

Noch vor wenigen Jahren glaubte man, daß der chemische Bau der Nucleinsäuren im wesentlichen aufgeklärt sei. In der grundlegenden, die Arbeiten aller Forscherkreise zusammenfassenden Monographie von Levene und Bass[1]) wurde die Ansicht vertreten, daß die beiden wichtigsten Nucleinsäuren, die Hefenucleinsäure, die man als Prototyp der pflanzlichen Nucleinsäuren ansah, und die Thymonucleinsäure, als Prototyp der tierischen Nucleinsäuren, jeweils aus äquimolaren Mengen von 4 Mononucleotiden beständen; diese setzten sich ihrerseits zusammen aus je einer der heterocyclischen Basen Guanin, Adenin, Cytosin und Uracil — bei der Thymonucleinsäure an dessen Stelle Thymin — und der hiermit glykosidisch verbundenen Ribosephosphorsäure — bzw. Desoxyribosephosphorsäure bei der Thymonucleinsäure. Merkwürdigerweise hatte man die schon von Miescher beobachtete hochmolekulare Struktur der Nucleinsäuren unter dem Eindruck der Tetranucleotid-Vorstellung vergessen. Als man sie wieder in den Vordergrund der Betrachtung zog, übertrug man die inzwischen gewonnene Tetranucleotid-Vorstellung in zweifacher Weise: man übernahm die ermittelten

[24]) vgl. Organic Syntheses 17,9.

[1]) Levene und Bass, Nucleic acids, New York 1931.

Analysenzahlen und glaubte, daß auch für das Gesamtmolekül eine statistisch äquimolare Beteiligung der 4 Grundsteine zu gelten habe und man behauptete, daß auch der strukturelle Aufbau, dieser Vorstellung gemäß, aus zu Tetranucleotiden vereinigten Grundbausteinen erfolge. Man sah die Nucleinsäuren also als „Poly-tetranucleotide" an und folgte hiermit den Ansichten, die man sich über den Aufbau hochmolekularer Kohlehydrate und anderer Naturstoffe gebildet hatte[2]). Diese Ansichten schienen so fest begründet, daß sie Eingang in die meisten chemischen und physiologischen Lehrbücher gefunden haben, ja, daß sie sogar bei den noch über die Chemie der Nucleinsäuren arbeitenden Forscherkreisen eine kaum zu erschütternde Arbeitsbasis bildeten[3]). Erst ganz allmählich tauchten immer mehr Zweifel an der Richtigkeit der gegebenen Vorstellung auf, wobei die Mißerfolge bei der Isolierung und Reindarstellung der hypothetisch geforderten Tetranucleotide den Angriff zunächst auf die strukturelle Seite der Tetranucleotid-Hypothese lenkte[4]).

Es ist das besondere Verdienst des englischen Chemikers J. M. Gulland[5]), daß er als einer der ersten in einer ausführlichen Übersicht das vorliegende, die Tetranucleotid-Theorie stützende Material kritisch beleuchtet und die Notwendigkeit neuer Versuche aufgezeigt hat. Seit dieser Zeit haben sich vor allem in den USA. wieder viele Organiker mit dem Strukturproblem der Nucleinsäuren befaßt. Dort sind in den letzten Jahren neue Methoden[6]) zur Trennung und Bestimmung der durch Hydrolyse der Nucleinsäuren entstehenden Basen ausgearbeitet worden, die in viel besserer Weise als die früheren Versuche alle Bestandteile quantitativ erfassen lassen. Dadurch ist eine Nachprüfung der früheren, sehr unbefriedigenden Analysen möglich geworden. Die Arbeiten von Chargaff und Mitarb.[7]) haben kürzlich gezeigt, daß das molekulare Verhältnis der 4 Nucleotide bei einer Nucleinsäure der Hefe sowie bei einer aus Thymus und Milz nicht mit der Tetranucleotid-Vorstellung vereinbar ist. Es kann kein Zweifel sein, daß das so schön und einfach gedachte Bild vom Bau der Nucleinsäuren heute nicht mehr gilt; man hat es vielmehr — ähnlich wie bei den Proteinen — mit viel komplizierter aufgebauten Gebilden zu tun, die zudem in ihrer Zusammensetzung und Molekülgröße je nach Herkunft und Aufarbeitung variieren können. Bedenklich ist auch, daß die meisten Untersuchungen an Nucleinsäuren mit technischen, von Großfirmen hergestellten Präparaten durchgeführt worden sind; wir wissen heute, daß bei den meist ziemlich robusten Isolierungsmethoden mit starken Alkalien immer ein mehr oder weniger weitgehender Abbau erfolgt und die einzelnen Chargen daher erhebliche Verschiedenheiten in Molekulargröße und Reaktionsfähigkeit, wahrscheinlich auch in ihrer Zusammensetzung aufweisen.

[2]) H. Brodereck, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, I. Band, Wien 1938.

[3]) F. G. Fischer, Naturwiss. **30**, 377 (1942).

[4]) F. G. Fischer, Angew. Chem. **56**, 329 (1943).

[5]) J. M. Gulland, G. R. Barker und D. O. Jordan, Annual Rev. Biochem. **14**, 175 (1945).

[6]) R. D. Hotchkiss, J. Biol. Chem. **175**, 315 (1948).

[7]) E. Vischer und E. Chargaff, Journ. Biol. Chem. **176**, 715 (1948), **177**, 405 (1949).

Sieht man zunächst von den fermentativen Abbaumethoden ab, so stehen im wesentlichen 3 chemische Methoden zur Verfügung, um zu Spaltprodukten der Nucleinsäuren zu gelangen: Vorsichtige Behandlung mit starken Alkalien führt zu Mononucleotiden, Hydrolyse mit Ammoniak unter Druck bei etwa 170° oder nach Bredereck[8]) mit organischen Basen (Pyridin—Wasser) durch tagelanges Kochen zu Nucleosiden, und Erhitzen mit starken Säuren zu Purinen und Pyrimidinen. Nur das letzte Verfahren ist geeignet, um die quantitative Zusammensetzung an Kernbausteinen einigermaßen genau zu ermitteln. Aber auch hier zeigen sich Verluste durch die Säure-Einwirkung oder die Auftrennung sowie durch eine teilweise hydrolytische Desaminierung, vor allem des Cytosins zum Uracil. Eine Verhinderung dieser Umwandlung konnte erst in letzter Zeit durch Anwendung von Ameisensäure nach Entfernung jeder Spur an Mineralsäure erzielt werden[9, 7]).

Es scheint daher wichtig, nicht nur durch Verbesserung der bestehenden Hydrolysenmethoden, sondern auch durch Ausarbeitung ganz neuer Methoden nach Wegen zu suchen, die einen schonenderen und chemisch kontrollierbaren Abbau ermöglichen. Bei der Suche nach neuen Hydrolysenmethoden haben wir gefunden, daß sich die Hydroxyde mancher Metalle sehr gut dazu eignen, um in guten Ausbeuten definierte Spaltprodukte der Nucleinsäuren zu gewinnen. Wir haben zunächst nur das Ziel verfolgt, verbesserte Methoden zur Darstellung der Purin- und Pyrimidin-Nucleoside aus Hefenucleinsäuren zu finden; erst dann sind wir dazu übergegangen, durch eine genaue Verfolgung des Hydrolysenverlaufs und durch Anwendung verschiedener Metallhydroxyde Wege zu suchen, die uns tiefere Einblicke in den Bau der Hefenucleinsäuren zu geben vermögen. In der hier vorliegenden Arbeit soll nur über die präparative Seite, und zwar im wesentlichen über unsere Spaltungsversuche mit Bleihydroxyd berichtet werden.

Es hat sich gezeigt, daß sich die Nucleinsäure der Hefe, die aus der technischen, auf Holzzuckerablaugen kultivierten Torula der Firma Waldhof-Mannheim durch Natriumchlorid-extraktion gewonnen wurde[10]), in sehr glatter Weise mit frisch gefälltem Bleihydroxyd zu Nucleosiden spalten läßt und daß es ohne Schwierigkeiten gelingt, in guten — aber keineswegs quantitativen — Ausbeuten die einzelnen Nucleoside nach Entfernung des den gesamten Phosphor enthaltenden Bleiphosphats zu isolieren. In dieser Hinsicht ist es dem besten bisher bekannten chemischen Verfahren zur Nucleosid-Darstellung, der Pyridinhydrolyse

[8]) H. Bredereck, B. **71**, 408, 1013 (1938); B. **74**, 695 (1941).

[9]) H. Loring und J. Ploeser, J. Biol. Chem. **178**, 439 (1949). P. Edmann, E. Hammersten, B. Löw und P. Reichard, J. Biol. Chem. **178**, 395 (1949).

[10]) Wir danken Herrn Prof. Reiff (Zellstoff-Fabrik Waldhof) für die zur Verfügung gestellte Nucleinsäure, die dort nach einem gemeinsam mit Dr. Holle und uns entwickelten Verfahren gewonnen wurde.

von Bredereck, gleichwertig. Es hat aber den Vorteil, daß es mit wesentlich kürzerer Hydrolysenzeit arbeitet und wirtschaftlich viel rationeller ist. Das wichtigste aber scheint uns, daß man die Hydrolyse unter Bedingungen durchführen kann, bei denen der p_H-Wert nahe bei 7 und ganz konstant gehalten werden kann, und daß man durch die Wahl anderer Metallhydroxyde Reaktionsbedingungen erzielen kann, die zu ganz anderen Spaltprodukten führen. So entstehen unter den gleichen Bedingungen, bei denen Bleihydroxyd Nucleoside liefert, mit Zinkhydroxyd Zinksalze von Nucleotiden; hier bleibt also die Phosphorsäure mit dem Zucker der Purin- und Pyrimidinriboside verbunden. Über die präparative Auswertung dieser Hydrolysen soll später berichtet werden.

Versuche

1. Hydrolyse mit Bleihydroxyd bei 100°

100 g rohe Hefenucleinsäure werden mit Bleihydroxyd (aus 135 g Bleiacetat mit einem kleinen Überschuß von Natronlauge frisch gefällt und mit dest. Wasser gut ausgewaschen) 70 Std. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Der p_H-Wert liegt während der ganzen Hydrolyse zwischen 7,0 und 7,5. Das Reaktionsgemisch wird heiß abgesaugt, der Rückstand 2mal mit dest. Wasser ausgekocht. Aus Filtrat und Waschwässern kristallisiert beim Abkühlen *Guanosin* in seidenglänzenden Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhält man 11,8 g reines Guanosin vom Schmp. 237°—237,5°, Pikrat gelbe Nadeln, Schmp. 189°—190°.

Das gelbe Filtrat wird bis zur Syrupkonsistenz i. V. bei 40° eingeengt, dann mit Methanol versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der weiße, flockige Niederschlag wird abzentrifugiert und verworfen, die Lösung wieder i. V. eingeengt und der zurückbleibende syrupöse Rückstand mit Adenosin angeimpft und im Eisschrank der Kristallisation überlassen. Nach einigen Tagen wird der Niederschlag gesammelt, mit eiskaltem Methanol gewaschen und aus heißem Wasser unter Zusatz von Noritkohle umkristallisiert. Ausbeute 6,2 g weiße Nadeln Schmp. 227°, Pikrat gelbe Nadeln, Schmp. 182—183°.

Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Mutterlauge noch eine weitere kleine Menge Adenosin ab.

Aus den Mutterlaugen, die keine Phosphorsäure mehr enthalten, konnten Cytidin und Uridin isoliert werden.

2. Hydrolyse mit Bleihydroxyd bei 130°

100 g rohe Nucleinsäure werden mit $Pb(OH)_2$ bei $p_H = 7$ im Drucktopf 1¾ Std. unter Rühren auf 130° erhitzt. Das p_H der Lösung ist nach Ende der Hydrolyse auf $p_H = 5{,}5$—6,0 gesunken. Die Aufarbeitung der braunen Lösung erfolgt in gleicher Weise wie oben. Guanosin fällt direkt aus (7,4 g nach dem Umkristallisieren mit Noritkohle), während das Adenosin aus der sehr dunkel gefärbten Lösung als Pikrat isoliert werden muß. Die heiße Lösung wird mit 20 g fester Pikrinsäure versetzt und abkühlen lassen. Es werden 36,0 g rohes Adenosinpikrat und aus diesem, nach Zerlegen mit conc. Kalilauge, 7,2 g Adenosin vom Schmp. 225° bis 226° erhalten.

3. Hydrolyse mit Zinkhydroxyd

100 g rohe Hefenucleinsäure werden mit einem Überschuß an frisch gefälltem Zinkhydroxyd 36 Std. unter Rückfluß und Rühren zum Sieden erhitzt. Das gelbe Filtrat wird i. V. eingeengt; es bleiben 12,2 g einer braunen Masse zurück, aus der sich nach Fällung mit Pikrinsäure 0,5 g Guanosinpikrat und 0,35 g Adenosinpikrat isolieren lassen. Im Filterkuchen befindet sich die Hauptmenge der organischen Substanz an Zink gebunden. Die Zinksalze lassen sich in 5proc. Ammoniak lösen und durch Vertreiben des Ammoniaks wieder ausfällen. Die umgefällten Salze werden in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Ammonium-Nucleotide zunächst mit Methanol und dann mit Aceton fraktioniert gefällt[11]). Hierbei werden Guanylsäure, Cytidylsäure und Uridylsäure isoliert und durch ihre Brucinsalze identifiziert.

Durch Erhitzen mit Wasser auf 150° läßt sich das Gemisch der Zink-Nucleotide glatt zu Nucleosiden weiter spalten. Bei der Aufarbeitung, die wie oben ausgeführt wurde, werden in guten Ausbeuten Guanosin und Adenosin erhalten.

Über einige Reaktionen des Äthylen-imins

Von *Herbert Bestian*

(Aus dem Zentrallaboratorium der Farbwerke Höchst)

(Eingelaufen am 25. November 1949)

Nach der Auffindung des Äthylen-imins durch Gabriel[1]) und den ersten grundlegenden Arbeiten über Reaktionen[2]) und Konstitution[3]) ist das Interesse an dieser Verbindung vollkommen geschwunden. Es vergingen über 3 Jahrzehnte, bis in den Jahren vor dem letzten Kriege insbesondere Probleme der Kunstfaserveredlung dazu anregten, die wissenschaftliche und technische Bearbeitung des Äthylen-imins aufzunehmen. Sie erfolgte in den Laboratorien der Werke Höchst, Leverkusen, Ludwigshafen und Wolfen-Filmfabrik der ehemaligen I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft und hat ihren Niederschlag in einem ausgedehnten Patentschrifttum gefunden.

Im Rahmen von Forschungsarbeiten, die im Zentrallaboratorium der Farbwerke Höchst unter der besonderen Förderung durch Herrn H. Greune durchgeführt wurden, sind einige neue Reaktionen des Äthylen-imins beobachtet und eine große Anzahl von neuen Äthylen-imin-Verbindungen dargestellt worden, über die in der vorliegenden Abhandlung zusammenfassend berichtet werden soll. Bei der Durchführung dieser Arbeiten waren insbesondere Herr J. Heyna, ferner die Herren A. Bauer, G. Ehlers, B. Hirsekorn, Th. Jacobs, W. Noll und W. Weibezahn beteiligt.

---

[11]) Jones und Perkins, Journ. Biol. Chem. 55, 557 (1920).

[1]) B. 21, 1049 und 2665 (1888).

[2]) Gabriel und Stelzner, B. 28, 2929 (1895).

[3]) Marckwald, B. 33, 764 (1900); Marckwald und Frobenius, B. 34, 3544 (1901); Howard und Marckwald, B. 32, 2036 (1899).

Das *Äthylen-imin* zeigt, was Konstitution, Darstellung und chemisches Verhalten anbetrifft, eine weitgehende Ähnlichkeit mit seinem Sauerstoff-analogon, dem Äthylenoxyd. Beiden Verbindungen ist der energiereiche Dreiring gemeinsam, der schon unter milden Reaktionsbedingungen zwischen Heteroatom und Kohlenstoff geöffnet wird. Diese ausgeprägte Tendenz zur Aufspaltung, die in den leichtverlaufenden Anlagerungs- und Polymerisations-reaktionen erkennbar ist, läßt beide Heterocyclen eine Sonderstellung gegenüber ihren Ringhomologen und insbesondere auch gegenüber den nicht ringförmigen Iminen und Äthern einnehmen. Das Äthylen-imin ist vor dem Äthylenoxyd dadurch ausgezeichnet, daß das Wasserstoffatom am Stickstoff durch andere Reste unter Erhaltung des Dreirings substituiert werden kann. Die Chemie des Äthylen-imins ist also schon rein zahlenmäßig wesentlich umfangreicher als die des Äthylenoxyds. Hinzu kommt, daß durch Auswahl des Substituenten die Reaktivität des Äthylen-imin-Ringes weitgehend variiert werden kann.

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen werden der Übersichtlichkeit halber in 3 Gruppen eingeteilt:

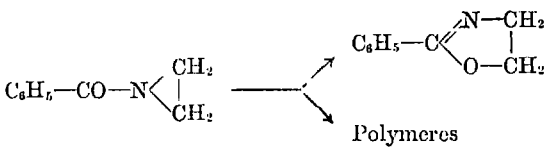
1. Acylierung und Alkylierung mit Halogenverbindungen,
2. Acylierung und Alkylierung durch Anlagerung,
3. Ringöffnung.

Polymerisationsreaktionen, die man zu einer weiteren Gruppe zusammenfassen kann, sollen im Rahmen dieser Abhandlung nur soweit erwähnt werden, als sie zur Charakterisierung der neuen Äthylen-imin-Verbindungen beitragen können.

1. Acylierung und Alkylierung mit Halogenverbindungen

Die *Acylierung des Äthylen-imins* mit Säurechloriden ist im allgemeinen mit befriedigenden Ausbeuten möglich, wenn durch geeignete Reaktionsbedingungen dafür Sorge getragen wird, daß der freiwerdende Chlorwasserstoff sofort an Alkalien gebunden wird. Die Benzoylierung von Äthylen-imin nach der Methode von Schotten-Baumann ist bereits von Gabriel und Stelzner[2]) beschrieben. Durch Einwirkung von Benzol- und Toluolsulfochlorid auf Äthylen-imin in Gegenwart von überschüssigem Alkali wurde später von Howard und Marckwald[3]) das Benzolsulfo- bzw. Toluolsulfo-äthylen-imid hergestellt. Die letzteren konnten auf Grund der Unlöslichkeit der Sulfoäthylen-imide in verd. Alkalien nachweisen, daß der von Gabriel[1]) aus Bromäthylamin-bromhydrat mit Kalilauge hergestellten Flüssigkeit vom Siedepunkt 56° nicht die Struktur des Vinylamins zukam, wie dieser annahm, sondern die eines cyclischen Imins.

Bei der Durchführung weiterer Acylierungs-Reaktionen wurde die Methode nach Schotten-Baumann verlassen, weil sie — insbesondere bei der Umsetzung von solchen Säurechloriden, die leicht wasserlösliche Äthylen-imide liefern — zu unbefriedigenden Ergebnissen führte. Einer generellen Anwendung fähig ist die Acylierungsmethode in einem indifferenten Lösungsmittel unter Verwendung von tertiären Aminen als säurebindende Mittel. Die besten Erfahrungen wurden mit Triäthylamin gemacht, weil dieses Amin durch seine Basizität und der Unlöslichkeit seines Chlorhydrates besonders in Benzol eine schnelle und vollständige Bindung des Chlorwasserstoffs gestattet. Die *Carbonsäure- und Sulfonsäure-äthylen-imide* sind durchweg unbeständige Verbindungen, deren Reindarstellung nicht immer möglich ist. Gabriel und Stelzner[2]) erhielten bei der Destillation von *Benzoyl-äthylen-imid* 2-Phenyl-oxazolin und einen zähen, teerigen Rückstand. Es tritt also Umlagerung und Polymerisation ein.



Unter schonenden Bedingungen, z. B. durch Anwendung von Hochvakuum, ist es aber möglich, das Benzoyl-äthylen-imid durch Destillation in reiner Form zu gewinnen.

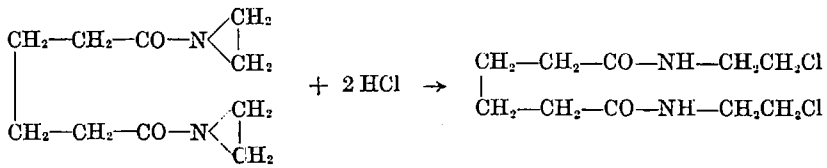
Die *Äthylen-imide* der *Essigsäure und Crotonsäure* konnten aus den Säurechloriden hergestellt und durch Destillation gereinigt werden. Die zunächst wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeiten färben sich schon nach wenigen Tagen gelb bis braun und erstarren allmählich zu einer festen Masse.

Das *Methansulfosäure-äthylen-imid* (I)[4]), das aus Methansulfochlorid und Äthylen-imin in kristallisierter Form erhalten wurde, ist ebenfalls sehr unbeständig. Die zunächst klar in Wasser lösliche monomere Verbindung ist nach wenigen Tagen nur noch teilweise löslich. Beim Erhitzen auf 60—70° setzt eine heftige Polymerisations-Reaktion ein[5]). Aus Adipinsäurechlorid wurde bei schonender Aufarbeitung das *Adipyl-diäthylen-imid* als zunächst sehr leicht wasserlösliche Flüssigkeit erhalten, die beim Erhitzen unter starker Wärmeentwicklung zu einem unlöslichen Harz polymerisierte, so daß eine Reindarstellung durch Destillation selbst im Hochvakuum nicht gelang. Auch bereits bei Raumtemperatur verliert diese Verbindung durch Polymerisation sehr bald ihren mono-

[4]) Die durch römische Ziffern gekennzeichneten Verbindungen sind bezüglich Darstellung und Eigenschaften im experimentellen Teil beschrieben.

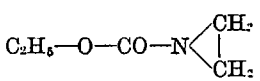
[5]) Siehe DRP. 729 208 v. 7. 2. 39 v. I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Leverkusen.

meren Charakter. Wenn man auf die zunächst erhaltene, unlösliche Verbindung überschüssige Salzsäure einwirken läßt, erhält man gemäß der Reaktionsgleichung

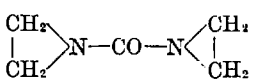


das *Adipinsäure-di-(β-chloräthylamid)*. Diese Aufspaltungsreaktion, die als Beweis für das Vorliegen von monomeren Äthylen-imin-Verbindungen anzusehen ist, wurde bereits von Gabriel und Stelzner[2]) beim Benzoyläthylen-imid beobachtet. Die Herstellung von Diäthylen-imiden aus Disulfonsäurechloriden und Äthylen-imin in Gegenwart von säurebindenden Mitteln ist in Patentschriften[6]) beschrieben.

Aus Chlorameisensäureäthylester erhält man leicht und in guter Ausbeute das *N,N-Äthylen-urethan* (II).



II



III

Im Gegensatz zu den Carbonsäure- und Sulfonsäure-äthylen-imiden ist dieses einfache Äthylen-imid recht beständig. Es läßt sich unter vermindertem Druck leicht destillieren und liegt selbst nach jahrelanger Aufbewahrung noch größtenteils in monomerer Form vor.

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, um durch Umsetzung von Äthylen-imin mit Phosgen den *Diäthylen-harnstoff* (III) zu erhalten.

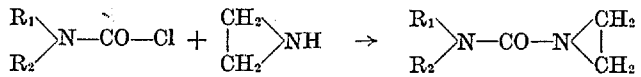
Der Erfolg stellte sich erst dann ein, als die Umsetzung in Benzol unter Verwendung von Triäthylamin als Chlorwasserstoff-Acceptor durchgeführt wurde[7]). Der Diäthylenharnstoff läßt sich im Hochvakuum ohne größere Verluste durch Polymerisation destillieren. Er kristallisiert beim Animpfen sofort in langen Nadeln vom Schmp. 39—41° aus. Die wäßrige Lösung rötet Phenolphthaleinpapier, eine Eigenschaft, die auch bei anderen tetraalkylierten Harnstoffen beobachtet wurde. Diese Verbindung besitzt durch die beiden 3-Ringe einen hohen Energieinhalt. Beim Erhitzen auf über 100° erfolgt spontan Polymerisation, die unter starker Wärmeentwicklung zur vollkommenen Zersetzung führt. Wenn

[6]) DRP. 740 723 v. 9. 5. 41 — FP. 892 869 v. 26. 3. 43, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Ludwigshafen.

[7]) Pat. Anm. I. 78 470 IVc/12p v. 24. 7. 44, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.

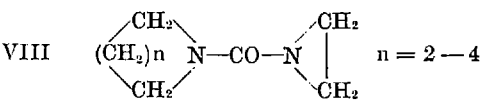
man durch Abführung der Polymerisationswärme durch äußere Kühlung dafür sorgt, daß keine Überhitzung eintritt, erhält man ein fast farbloses, sehr hartes Polymerisat von vernetzter Struktur, das in Wasser und Lösungsmitteln unlöslich ist.

Glatt verläuft auch die Umsetzung von dialkylierten Carbaminsäurechloriden mit Äthylen-imin[8]):



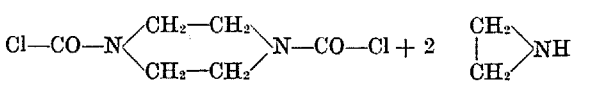
Es wurden u. a. dargestellt: *Diphenyl-äthylenharnstoff* (IV), *Dimethyl-* (V), *Diäthyl-* (VI) und *Di-n-butyl-äthylenharnstoff* (VII).

Verwendet man cyclische Carbaminsäure-chloride, die aus cyclischen Iminen, wie Pyrrolidin, Piperidin oder Hexamethylen-imin mit Phosgen gewonnen werden können[9]), dann werden in guter Ausbeute *Alkylen-äthylenharnstoffe*[8]) wie VIII erhalten:



Es wurden dargestellt: *Tetramethylen-* (VIII), *Pentamethylen-* (IX) und *Hexamethylen-äthylenharnstoff* (X).

Entsprechend kann man auch Dicarbaminsäure-chloride[10]) mit Äthylenimin zu Di-N,N-äthylenharnstoffen umsetzen. Glatt verläuft die Umsetzung mit dem Dicarbaminsäurechlorid, das man durch Umsetzung von Piperazin mit Phosgen erhält[11]):



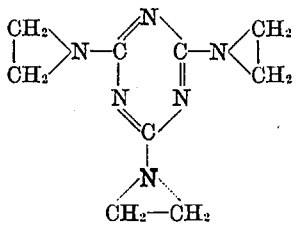
XI

Die genannten N,N-disubstituierten N′,N′-Äthylenharnstoffe sind sehr beständige Verbindungen, die sich durch Destillation oder Kristallisation

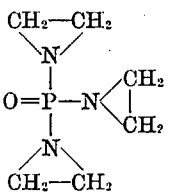
[8]) Pat. Anm. I. 71 837 IVc/12p v. 18. 3. 42, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[9]) Pat. Anm. I. 71 836 IVc/120 v. 18. 3. 42, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[10]) Darst. gem. Pat. Anm. I. 72 020 IVc/120 v. 11. 4. 42, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[11]) Pat. Anm. I. 72 037 IVc/120 v. 14. 4. 42, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.

in reiner Form gewinnen lassen. Mit überschüssiger Salzsäure wird der Äthylen-iminring unter Bildung der entsprechenden β-Chloräthylharnstoffe aufgespalten. Sie zeigen nur eine geringe Tendenz, sich zu polymerisieren.

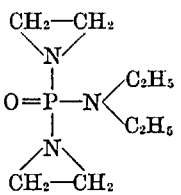
Eine trifunktionelle Äthylen-imin-Verbindung, das *2,4,6-Tri-äthylen-imino-1,3,5-triazin*[12]) (XII), wurde aus Cyanurchlorid erhalten. Diese interessante Verbindung



XII



XIII



XIV

[XV: OC_2H_5]

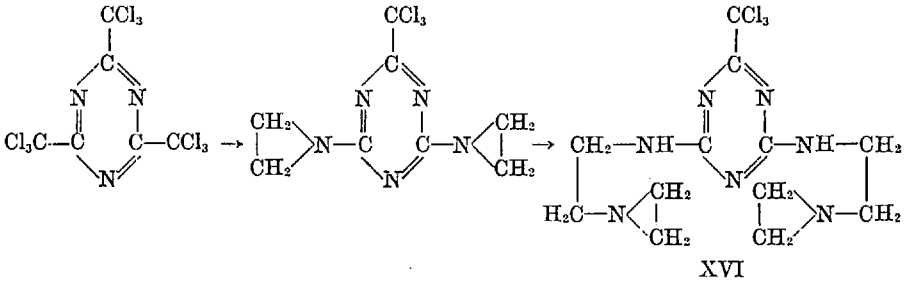
ist leicht löslich in Wasser. Sie reagiert vollkommen neutral. Obwohl die Äthylen-imin-Reste sehr leicht die für Äthylen-imin-Verbindungen charakteristischen Aufspaltungsreaktionen eingehen, besitzt die Verbindung doch eine fast unbegrenzte Beständigkeit bei Raumtemperatur.

Mehrwertige Acyl-äthylen-imide mit ähnlichen Eigenschaften wurden aus Phosphorsäurechloriden hergestellt. Aus Phosphoroxychlorid und 3 Mol Äthylen-imin wurde in ausgezeichneter Ausbeute *Phosphorsäure-triäthylen-imid* (XIII)[7]) erhalten. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Phosphorsäure-äthylen-imiden ist dadurch gegeben, daß man zunächst im Phosphoroxychlorid ein Chloratom durch einen anderen Rest, z. B. die Dialkylamin- oder Alkoxygruppe ersetzt. Die so erhältlichen Phosphor-oxychloride mit zwei Chlor-atomen lassen sich in gleicher Weise wie das Phorphoroxychlorid selbst mit Äthylen-imin zu den entsprechenden Phosphorsäureäthylen-imiden umsetzen[13]). Aus Phosphorsäure-diäthylamid-dichlorid wurde *Phosphorsäure-diäthylamid-di-äthylen-imid* (XIV) und aus Phosphorsäureäthylester-dichlorid wurde *Phosphorsäureäthylester-di-äthylen-imid* erhalten (XV).

Bei Versuchen, das *2,4,6-Tri-äthylen-imino-1,3,5-triazin* (XII), ausgehend von anderen Triazinderivaten herzustellen, stieß man auf 2,4,6-Tri-perchlormethyl-1,3,5-triazin, das durch Trimerisierung von Trichloracetonitril leicht zugänglich ist[14]). Es ist bekannt, daß bei der Einwirkung von Aminen auf diese Verbindung unter Austritt von Chloro-

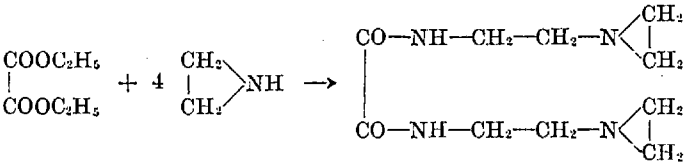
[12]) Pat. Anm. I. 77 890 IVa/12p, v. 24. 7. 44, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[13]) Pat. Anm. I. 78 722 IVc/12p v. 5. 1. 45, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[14]) A. Weddige, Journ. pr. Chem. 33, 76 (1886).

form Amino-triazine entstehen[15]). Mit Äthylen-imin trat gleichfalls schon unter milden Bedingungen Reaktion ein. Der Reaktionsverlauf ist primär der gleiche wie bei anderen Aminen. Es findet ein Austausch von 2 Trichlormethylgruppen gegen 2 Äthylen-imin-Reste statt. Dann erfolgt in Sekundärreaktion mit zwei weiteren Molekülen Äthylen-imin eine Aufspaltung zum *2,4-Di-(β-äthylen-imino-äthylamino)-6-trichlormethyl-1,3,5-triazin (XVI)*, das als kristallisierte Verbindung in guter Ausbeute isoliert werden konnte.



XVI

Eine Parallele findet dieser Reaktionsverlauf in der Umsetzung von Äthylen-imin mit Oxalsäurediäthylester[16]):



Auch bei dieser Reaktion muß angenommen werden, daß sich zunächst als nicht faßbares Zwischenprodukt Oxalsäure-di-äthylen-imid bildet, das unter der Einwirkung von Äthylen-imin in das *Oxalsäure-di-(β-äthylen-imino-äthylamid)* übergeht.

Es wird vermutet, daß dieser Reaktionsverlauf, der zur Bildung von Acylierungsprodukten des β-Aminoäthyl-äthylen-imins führt, weitgehend von der Valenzbeanspruchung durch den Acylrest abhängig ist. Im 2,4,6-Trinitroanisol kann die Methoxygruppe leicht gegen den Äthylen-imin-Rest ausgetauscht werden. Bemerkenswert ist, daß man in diesem Falle das erwartete *1-Äthylen-imino-2,4,6-trinitrobenzol* (XVII) erhält.

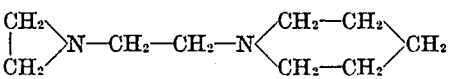
---

[15]) A. Weddige, Journ. pr. Chem. **33**, 87 (1886).

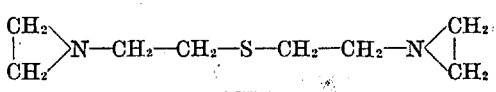
[16]) FP. 905 681 v. 6. 7. 44, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Ludwigshafen.

Alkylierungsreaktionen am *Äthylen-imin* mit Halogenverbindungen erfordern extremere Reaktionsbedingungen als die beschriebenen Acylierungsreaktionen und führen deshalb in allen Fällen, in denen der Austausch des Halogens schwer, d. h. bei höherer Temperatur erfolgt, unter heftigem Polymerisationsverlauf zu nicht definierbaren Reaktionsprodukten. Auch bei Verbindungen mit beweglichem Halogen müssen von Fall zu Fall bestimmte Methoden und Reaktionsbedingungen angewandt werden, um monomere Alkyl-Derivate der Äthylen-imins zu erhalten.

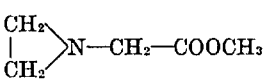
Äthylen-imin konnte unter Verwendung von Natriumamid als säurebindendes Mittel mit N-(β-Chloräthyl)-piperidin umgesetzt werden. Es wurde in guter Ausbeute *N-(β-Äthylen-iminoäthyl)-piperidin* (XVIII) als sehr beständige, stark alkalische Flüssigkeit isoliert.



XVIII



XIX



XX

Das *β,β'-Di-äthylen-imino-diäthylsulfid* (XIX) wurde aus β,β'-Dichlordiäthylsulfid und 2 Mol Äthylen-imin in Methylalkohol und unter Verwendung von Pottasche als Kondensationsmittel hergestellt.

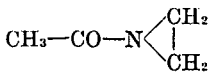
Die Darstellung des *Äthylen-imino-essigsäure-methylesters* (XX) aus Chloressigsäuremethylester gelang am besten in Triäthylamin als Lösungsmittel, das gleichzeitig als Chlorwasserstoff bindendes Mittel diente[17]).

2. Acylierung und Alkylierung durch Anlagerung

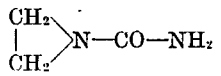
Die Addition von Äthylen-imin an ungesättigte Verbindungen unter Bildung von N-Acyläthylen-imiden oder N-Alkyl-äthylen-iminen verläuft in fast allen Fällen außerordentlich glatt, weil gegenüber den bisher beschriebenen Reaktionen mit Halogenverbindungen der störende Einfluß der bei der Kondensation abgespaltenen Säure nicht vorhanden ist. Außerdem gestaltet sich die Isolierung der entstandenen Reaktionsprodukte sehr einfach. In vielen Fällen kann man die Komponenten ohne Verdünnungsmittel aufeinander einwirken lassen, wenn man die freiwerdende Anlagerungswärme durch ausreichende Kühlung abführt.

[17]) FP. 905 712 v. 7. 7. 44, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Ludwigshafen.

Durch Einleiten von Keten in wasserfreies Äthylen-imin bei 25—30° wurde in nahezu theoretischer Ausbeute *Acetyl-äthylen-imid* (XXI)[18]) erhalten.



XXI



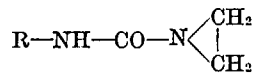
XXII

Seine Darstellung aus Acetylchlorid verlief, wie an früherer Stelle bereits erwähnt, unbefriedigend. Man hat diese Methode auch benutzt, um Fettsäure-äthylen-imide, z. B. Stearyl-äthylen-imid, aus den entsprechenden Alkylketenen herzustellen[19]).

Die Anlagerung von Äthylen-imin an Isocyansäure in Äther als Lösungsmittel erfolgt recht glatt und liefert in guter Ausbeute den *Äthylenharnstoff* (XXII)[20]). Durch Umlösen aus Aceton erhält man ihn in dicken, glitzernden Kristallen. Beim Schmelzen (108°) tritt sofort unter heftiger Wärmeentwicklung Polymerisation zu einem farblosen und in Wasser leicht löslichen Harz ein[21]).

Besonders leicht und meist auch in ausgezeichneten Ausbeuten erfolgt die Anlagerung von Äthylen-imin an Isocyansäureester unter Bildung von substituierten *Äthylenharnstoffen*. Gabriel und Stelzner[2]) beschreiben die Darstellung von *Phenyl-äthylenharnstoff* aus Phenylisocyanat und Äthylen-imin in Äther als Verdünnungsmittel. Ulrich[22]) hat Methyl-, Butyl- und Isooctyl-isocyanat unverdünnt mit Äthylen-imin umgesetzt. Über die Konstitution der Reaktionsprodukte finden sich keine näheren Angaben.

Die nachstehend beschriebenen *N,N-Äthylenharnstoffe* stellen eine Auswahl von zahlreichen Verbindungen dieser Reihe dar, die ausgehend von Mono- und Polyisocyanaten[23]) in monomerer, meist kristallisierter Form gewonnen wurden.

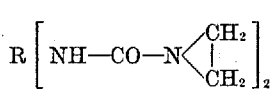


R = Methyl (XXIII), Äthyl (XXIV), Cyclohexyl (XXV) und Stearyl (XXVI).

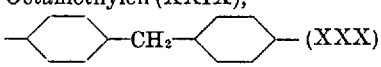
Im Vergleich zu den an anderer Stelle beschriebenen Dialkyl-äthylenharnstoffen zeigen diese Monoalkyl-äthylenharnstoffe eine deutliche Neigung, in polymere Harnstoffe überzugehen[24]). Die *Harnstoffe* XXIII

[18]) DRP. 735 008 v. 2. 4. 40, I. G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[19]) DRP. 736 194 v. 15. 5. 41, I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Ludwigshafen.
[20]) Pat. Anm. I. 67 498 IVc/120 v. 20. 7. 40, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[21]) Pat. Anm. I. 70 836 IVc/39c v. 7. 11. 41, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[22]) DRP. 681 520 v. 17. 8. 35, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Ludwigshafen.
[23]) W. Siefken, A. 562, 75—136 (1949).
[24]) DRP. 737 199 v. 18. 2. 39, I. G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.

und XXIV konnten zwar durch Destillation im Hochvakuum ohne große Verluste in reiner monomerer Form gewonnen werden, aber beim Aufbewahren bei Raumtemperatur erfolgt allmählich der Übergang in die polymere Form, dessen Endzustand ein farbloses hartes Harz darstellt. XXV und XXVI werden leicht als gut kristallisierte Verbindungen erhalten und sind als solche sehr beständig. Erst im Schmelzfluß gehen beide in die polymere Form über.

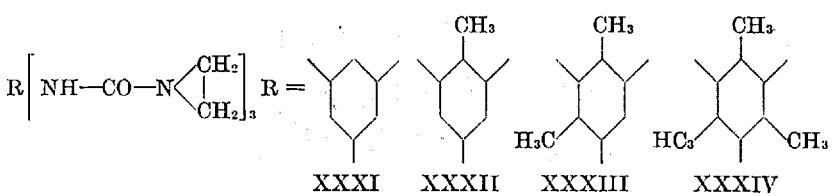


R = Hexamethylen (XXVII),
Tetramethylen (XXVIII),
Octamethylen (XXIX),



Die *zweiwertigen Äthylen-harnstoffe* der vorstehenden Formeln wurden aus den entsprechenden Diisocyanaten[23]) mit 2 Mol Äthylen-imin erhalten[25]). Es handelt sich durchweg um kristallisierte Substanzen, die in reiner Form beständig sind. Je nach der Größe des zweiwertigen Restes R sind sie in Wasser löslich oder schwer löslich. Unter dem Einfluß von Wärme gehen sie leicht in unschmelzbare und unlösliche Polyharnstoffe über[26]).

Ähnliche Eigenschaften weisen *Tri-äthylen-harnstoffe* der nachstehenden Zusammensetzung auf:



XXXI XXXII XXXIII XXXIV

Ihre Darstellung erfolgt durch Anlagerung von 3 Mol Äthylen-imin an Triisocyanate[23]) in geeigneten indifferenten Lösungsmitteln, meist Aceton oder Essigester oder in Wasser[27]). Einer näheren Prüfung wurde die Löslichkeit der symmetrischen Benzol-tri-äthylenharnstoffe in Abhängigkeit von der Zahl der eingeführten Methylgruppen unterzogen. Obwohl in der Verbindung XXXI 3 Äthylen-harnstoff-Reste vorhanden sind, ist sie in Wasser selbst in der Hitze schwer löslich. Der Tri-äthylenharnstoff XXXII ist durch seine Methylgruppe in Wasser von 70 bis 80° gut löslich. Durch Einführung weiterer Methylgruppen (XXXIII und XXXIV) wird eine gute Löslichkeit auch in kaltem Wasser erreicht.

[25]) DRP. 753 128 v. 31. 1. 42, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[26]) Pat. Anm. I. 63 832 IVc/39c v. 18. 2. 39, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[27]) Pat. Anm. I. 75 682 IVc/120 v. 9. 8. 43, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.

Am 1,3-Dimethylbenzol-2,4,6-tri-isocyanat konnte bei Umsetzungen mit Äthylen-imin festgestellt werden, daß eine der Isocyanatgruppen — wahrscheinlich die in 2-Stellung befindliche — weniger reaktionsfähig ist als die beiden übrigen. Diese Beobachtung ermöglichte es, zwei Äthylen-harnstoff-Reste einzuführen und an die verbleibende Isocyanatgruppe Methylalkohol anzulagern.

Für die beschriebene Bildungsweise der Äthylenharnstoffe aus Äthylen-imin und Isocyanaten ist die Isolierung der letzteren erforderlich. Es ist jedoch auch möglich, von N-Chlor-carbonsäureamiden[28]) auszugehen und diese unter den Bedingungen des Hoffmannschen Abbaus mit Äthylen-imin umzusetzen. Dabei lagert sich das Äthylen-imin an das intermediär gebildete Isocyanat zum Äthylenharnstoff an, bevor dieses zum Amin verseift wird[29]).

Die *Anlagerung* von *Äthylen-imin an Kohlenstoffdoppelbindungen* ist geeignet, die an anderer Stelle bereits erwähnte, in ihrer Anwendung begrenzte Alkylierungs-Methode mit Halogenverbindungen zu ergänzen. Dieser Weg, der bisher noch nicht beschritten wurde, führte zu N-alkylsubstituierten Äthylen-iminen, die im Schrifttum noch nicht bekannt sind.

Bezüglich der Anlagerung an die Kohlenstoff-doppelbindung verhält sich Äthylen-imin ähnlich wie die vergleichbaren sekundären Amine oder homologen cyclischen Imine. Die Addition erfolgt, wie bei diesen, leicht an solche Doppelbindungen, die als besonders anlagerungsfreudig bekannt sind und z. B. in den Estern, Amiden oder Nitrilen von α,β-ungesättigten Carbonsäuren, ferner in Vinylketonen, Vinylsulfonen, Nitroäthylenen, Dienverbindungen usw. vorliegen.

Die Reaktionsbedingungen, die bei der Anlagerung von sekundären Aminen oder cyclischen Iminen an die genannten ungesättigten Verbindungen angewandt werden, sind auch in diesem Falle nicht ohne weiteres auf das Äthylen-imin zu übertragen. Sie sind so zu wählen, daß sie dem besonderen reaktiven Verhalten des Äthylen-imins und den Eigenschaften der durch die Anlagerung gebildeten N-alkylsubstituierten Äthylen-imine Rechnung tragen. Da Säuren jeder Art oder säureabspaltende Verbindungen Äthylen-imin polymerisieren[30]), ist die Anlagerung im sauren p_H-Bereich oder unter Verwendung von sauren Kontakten praktisch ohne Bedeutung.

Die allgemeine Anlagerungsfähigkeit von Ammoniak und Aminen an ungesättigte Säuren und ihre Derivate haben E. Philippi und Mitarbeiter[31]) zusammenfassend beschrieben. Gegenstand von Patenten

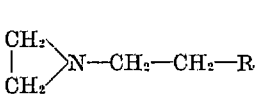
[28]) DRP. 449 976 v. 28. 5. 40, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[29]) Pat. Anm. I. 67 531 IVc/12p v. 23. 7. 40, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[30]) DRP. 665 791 v. 10. 5. 35, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Ludwigshafen.
[31]) M. 51, 253 (1929).

ist die Anlagerung von Ammoniak und Aminen an α,β-ungesättigte Säuren unter Verwendung von Alkali, Alkaliphenolaten oder tertiären Aminen als Katalysatoren[32]).

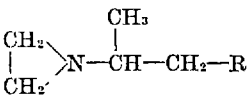
Die Anlagerung von Äthylen-imin an Ester, Amide oder Nitrile von α,β-ungesättigten Carbonsäuren erfolgt in vielen Fällen schon unter milden Bedingungen, in anderen Fällen ist die Anwendung von basischen Katalysatoren erforderlich, um eine Anlagerung überhaupt zu ermöglichen[33]).

Acrylsäureester lagern Äthylen-imin schon bei Raumtemperatur unter deutlicher Wärmetönung an. Ausgehend von Acrylsäuremethylester wurde leicht und in sehr guter Ausbeute der *β-Äthylen-imino-propionsäuremethylester* (XXXV) erhalten. Ebenso glatt, aber nicht ganz so leicht, erfolgte die Bildung des *β-Äthylen-imino-buttersäuremethylesters* (XXXVI) aus Crotonsäuremethylester und Äthylen-imin. An Methacrylsäuremethylester konnte Äthylen-imin auch unter Verwendung von Katalysatoren wie Natriummethylat oder der Verwendung von Polymerisations-Inhibitoren erheblich weniger glatt angelagert werden. Die Anlagerung von Äthylen-imin an Tiglinsäuremethylester war unter vergleichbaren Bedingungen nicht zu erreichen.

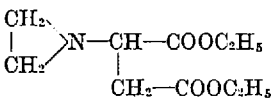
Besonders leicht reagiert Äthylen-imin mit *Acrylsäurenitril*. Die Anlagerung erfolgt bereits in der Kälte und liefert in sehr guter Ausbeute das *β-Äthylen-imino-propionsäurenitril* (XXXVII). Die Nitrile der Crotonsäure, Methacrylsäure und Tiglinsäure entsprechen in ihrer Anlagerungsfähigkeit den Estern.



R = —$COOCH_3$ (XXXV)
—CN (XXXVII)
—$CO—NH_2$ (XXXVIII)



R = —$COOCH_3$ (XXXVI)
—$CO—NH_2$ (XXXIX)



(XL)

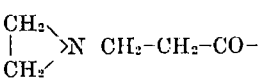
Beim Versuch, Äthylen-imin an Acrylsäureamid und an Crotonsäureamid anzulagern, stellten sich überraschenderweise große Unterschiede in der Anlagerungsfreudigkeit heraus, die bei den Estern und Nitrilen in dem Maße nicht beobachtet wurden. Acrylsäureamid reagierte sehr leicht mit Äthylen-imin schon bei Raumtemperatur unter Bildung von

[32]) s. G. M. Schwab: Handb. d. Katalyse, Wien 1943, VII. Bd. II. Tl., S. 121.
[33]) Pat. Anm. I. 77 958 IVb/12i v. 5. 3. 44, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.

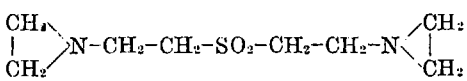
β-Äthylen-imino-propionsäureamid (XXXVIII). Demgegenüber blieb Crotonsäureamid selbst bei längerem Erhitzen in überschüssigem, unverdünntem Äthylen-imin unverändert. Erst unter Verwendung von Natrium-methylat erfolgte bei Siedetemperatur des Äthylen-imins in kurzer Zeit Anlagerung unter Bildung des *β-Äthylen-imino-buttersäureamids* (XXXIX).

An Maleinsäure-diäthylester und Fumarsäure-diäthylester ließ sich ohne Schwierigkeiten Äthylen-imin addieren[33]). Es bildet sich in beiden Fällen in ausgezeichneter Ausbeute der *β-Äthylen-imino-bernsteinsäure-diäthylester* (XL).

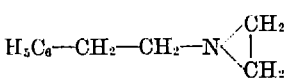
Vinyl-methyl-keton addiert in der Kälte zwei Mol Äthylen-imin, und zwar erfolgt die Anlagerung des zweiten Moleküls an die Ketogruppe unter Bildung des Ketimids. Dieses wird sehr leicht unter Rückbildung der Ketogruppe gespalten. Es wurde in guter Ausbeute das *β-Äthylen-iminoäthyl-methylketon* (XLI) erhalten.



XLI



LXII



XLIII

Divinyl-sulfon lagerte unter milden Bedingungen zwei Mol Äthylen-imin an unter Bildung des beständigen *β,β'-Di-(äthylen-imino)-diäthyl-sulfons* (XLII), das durch Destillation im Hochvakuum in reiner Form erhalten werden konnte.

Die Anlagerung von Äthylen-imin an Dien-Systeme erfolgte nur unter dem katalytischen Einfluß von Alkalimetallen, deren Verwendung bereits bei der Anlagerung von Ammoniak und Aminen an Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen beschrieben ist[34]). Durch Einleiten von Butadien in Äthylen-imin fand in Gegenwart von kleinen Mengen metallischen Natriums bereits bei Raumtemperatur die Anlagerung von einem Molekül Äthylen-imin an Butadien statt. Ähnlich wie Butadien verhält sich Styrol gegenüber sekundären Aminen oder cyclischen Iminen in Gegenwart von Alkalimetallen. Durch Addition von Äthylen-imin wurde unter glattem Reaktionsverlauf in sehr guter Ausbeute *N-(β-Phenyläthyl)-äthylen-imin* (XLIII) erhalten. Um sicherzustellen, daß bei der Addition des Äthylen-imins an Styrol der Äthylen-imin-Rest nicht die *α*-Stellung, sondern die *β*-Stellung besetzt,

[34]) DRP. 528 466, I. G. Farbenindustrie A.G., Werk Ludwigshafen.

wurde Diäthylamin unter den gleichen Bedingungen an Styrol angelagert. Das in ausgezeichneter Ausbeute entstehende tertiäre Amin ist mit dem von v. Braun[35]) aus β-Bromäthyl-benzol und Diäthylamin hergestellten β-Diäthylaminoäthyl-benzol identisch.

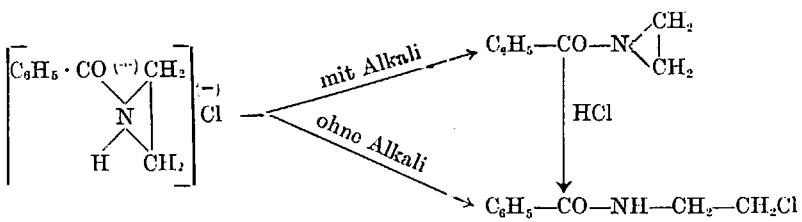
Die vorstehend beschriebenen N-substituierten Äthylen-imine (XXXV bis XLIII) sind in reiner Form beständige Verbindungen. Sie lassen sich ohne nennenswerte Polymerisation durch Destillation oder Kristallisation reinigen.

3. Ringöffnung

Die leicht erfolgende Ringöffnung des Äthylen-imins hat nach Abschluß der schon zitierten grundlegenden Arbeiten von Gabriel und Marckwald wenig Beachtung gefunden.

Bei der Durchführung der vorstehenden und anderer präparativer Arbeiten wurden einige Ringöffnungs-Reaktionen des Äthylen-imins beobachtet, die einerseits neue Rückschlüsse auf die Reaktionsfähigkeit des Äthylen-imins zulassen und andererseits dieses als wertvolles Zwischenprodukt für die Synthese erscheinen lassen.

a) Die *Einwirkung von Säurechloriden auf Äthylen-imin* ist geeignet, das unterschiedliche Verhalten des Äthylen-imins im Vergleich zu sekundären Aminen oder homologen cyclischen Iminen, denen es konstitutiv am nächsten steht, anschaulich zu machen. Es wird vermutet, daß die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Äthylen-imin nach dem folgenden Schema über das Benzoyl-äthylen-immoniumchlorid als kurzlebige Zwischenstufe verläuft, die in Gegenwart von Alkali unter Chlorwasserstoffentzug das *Benzoyl-äthylen-imid* bildet oder in Abwesenheit von Alkali infolge der leichten Aufspaltbarkeit des Äthylen-imin-Ringes in das stabile *Benzoyl-β-chloräthylamid* übergeht.



Da Gabriel und Stelzner[2]) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Benzoyl-äthylen-imid das entsprechende β-Chloräthylamid erhalten hatten, brauchte also nur noch nachgewiesen werden, daß auch durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf Äthylen-imin in Abwesenheit von Alkali das β-Chloräthylamid entsteht.

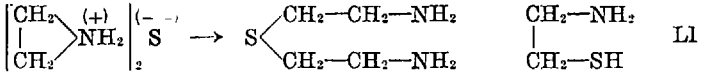
[35]) B. 43, 3214 (1910).

Die Ringöffnungsreaktion ist nur dann zu erwarten, wenn das Äthylenimin stets einen Überschuß von Säurechlorid vorfindet. Im umgekehrten Falle ist nicht nur die Gefahr der Polymerisation gegeben, sondern das im Überschuß vorhandene Äthylen-imin übernimmt die Rolle des Chlorwasserstoff-Acceptors, so daß die Reaktion wie in Gegenwart von Alkali abläuft.

Diesen Überlegungen folgend wurde ein Mol Äthylen-imin unterhalb von 0° in eine Chloroformlösung von einem Mol Benzoylchlorid eingetropft. Es entstand unter erheblicher Wärmetönung infolge der Ringaufspaltung in glatter Reaktion *Benzoyl-β-chloräthylamid* (XLIV). Um festzustellen, ob diese Methode der Darstellung von β-Chloräthylamiden[36]) aus Säurechloriden und Äthylen-imin allgemein anwendbar ist, wurden weitere Carbonsäurechloride und ferner auch Sulfochloride, Chlorkohlensäureester und Carbaminsäurechloride unter Ringöffnung an Äthylen-imin angelagert. Es wurden zum Teil in ausgezeichneten Ausbeuten dargestellt:

Oxalsäure-di-β-chloräthylamid (XLV), *Adipinsäure-di-β-chlor-äthylamid* (XLVI), *N,N'-Di-β-chloräthyl-harnstoff* (XLVII), *β-Chloräthyl-urethan* (XLVIII), *Methansulfosäure-β-chloräthylamid* (XLIX), *Benzolsulfonsäure-β-chloräthylamid* (L).

b) Durch *Einleiten von Schwefelwasserstoff in Äthylen-imin* bildet sich β,β'-Diaminodiäthylsulfid[37]). Es kann angenommen werden, daß diese Ringöffnungs-Reaktion in zwei Stufen erfolgt. Die erste Reaktionsphase ist die Bildung des Äthylen-immonium-sulfids.



Diese bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige Verbindung stabilisiert sich in einer weiteren Reaktionsfolge zum β,β'-Diaminodiäthylsulfid, in dem beide Äthylen-imin-Ringe geöffnet werden und der anionische Schwefel jeweils bei der Ringöffnung an den Kohlenstoff tritt.

Wenn das angedeutete Reaktionsschema richtig ist, muß unter solchen Versuchsbedingungen, bei denen das *Äthylen-immonium-sulfohydrat* als Zwischenstufe erwartet werden kann, nicht das β,β'-Diaminodiäthylsulfid, sondern β-Mercapto-äthylamin (LI) gebildet werden.

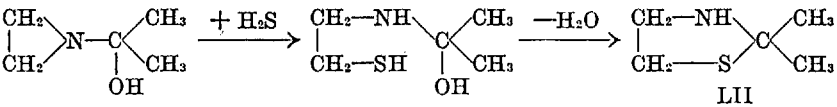
In eine etwa 30proc. Lösung von Schwefelwasserstoff in Methanol wurde bei —60° soviel Äthylen-imin eingetropft, daß das Molverhältnis von Schwefelwasserstoff zu Äthylen-imin 3 : 1 war. Die Wärmetönung war zunächst gering. Erst als die Temperatur auf —30° stieg, setzte

[36]) Pat. Anm. I. 61 907 IVc/120 v. 12. 7. 38, I. G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[37]) Gabriel, Eschenbach, B. 30, 2497 (1897).

unter erheblicher Wärmetönung die Ringöffnung ein. Bei der Aufarbeitung durch Destillation wurde erwartungsgemäß *β-Mercaptoäthylamin* (LI) in 70- bis 80proc. Ausbeute erhalten[38]). Seine Eigenschaften sind bereits von Gabriel beschrieben, der aus N-(β-Mercaptoäthyl)-phthalimid[39]) und aus 2-Mercapto-thiazolidin[40]) mit Salzsäure β-Mercaptoäthylamin-chlorhydrat und daraus die freie Base erhielt[41]).

Die Bemühung, die Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Äthylen-imin auf der Mercaptoäthylamin-Stufe abzufangen, wurde durch das Auffinden einer neuen *Thiazolidin-Synthese*[42]) belohnt. In eine Lösung von Äthylen-imin in Aceton wurde Schwefelwasserstoff unter Kühlung bei 10—20° eingeleitet, bis keine Absorption mehr festzustellen war. Bei der Aufarbeitung des Versuchs wurde nicht das erwartete β,β'-Diamino-diäthylsulfid, sondern eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit erhalten, die bei 61°/15 mm siedet und einen widerwärtigen, mercaptanähnlichen Geruch besitzt. Diese Verbindung konnte auf Grund ihrer Analyse und Eigenschaften als *2,2-Dimethyl-thiazolidin* (LII) identifiziert werden.

Die erste Phase des Reaktionsverlaufs ist schon dadurch gegeben, daß Äthylen-imin in Acetonlösung in der Ketimidform vorliegt. Der weitere Reaktionsablauf erfolgt wahrscheinlich nach dem folgenden Schema:



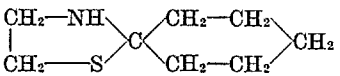
LII

Die Umsetzung von Äthylen-imin mit Schwefelwasserstoff wurde auch in Cyclohexanon, Acetophenon und Acetessigester als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei wurden die folgenden 2,2-disubstituierten Thiazolidine erhalten: *2,2-(Pentamethylen-1,5)-thiazolidin* (LIII), *2-Methyl-2-phenyl-thiazolidin* (LIV) und *2-Methyl-2-carbäthoxymethyl-thiazolidin* (LV).

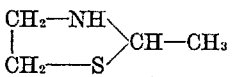
Bei Verwendung von Aldehyden anstelle der Ketone erhält man die in 2-Stellung monosubstituierten Thiazolidine. Es ist aber erforderlich, daß die berechnete Menge Schwefelwasserstoff auf äquivalente Mengen Aldehyd und Äthylen-imin vorteilhaft in einem geeigneten Verdünnungsmittel zur Einwirkung gelangt. Aus Acetaldehyd wurde in 50proc. Ausbeute *2-Methyl-thiazolidin* (LVI) erhalten. Bei der Umsetzung von *α,β*-ungesättigten Aldehyden mit Äthylen-imin und nachfolgender Einwirkung

[38]) DRP. 710 276 v. 24. 3. 39, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.
[39]) Gabriel, B. 22, 1138 (1889), B. 24, 1112 (1891).
[40]) Gabriel und Leupold, B. 31, 2837 (1898).
[41]) Gabriel und Colman, B. 45, 1643 (1912).
[42]) DRP. 747 733 v. 31. 3. 39, I. G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.

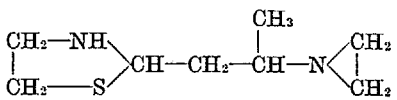
von Schwefelwasserstoff werden zwei Mol Äthylen-imin benötigt. Der sich an die Kohlenstoff-Doppelbindung anlagernde Äthylen-imin-Rest bleibt erhalten. Aus Crotonaldehyd erhält man *2-(2-Äthylen-iminopropyl-1)-thiazolidin* (LVII):



LIII

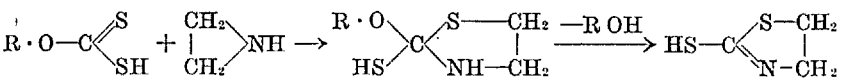


LVI

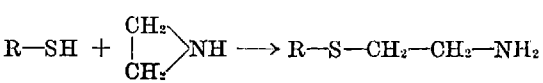


LVII

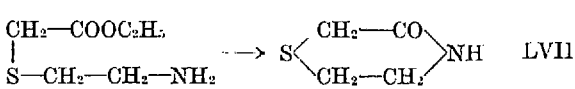
Die *Darstellung von Thiazolidin-Abkömmlingen* ist Gegenstand von Patenten[43]), in denen die Umsetzung von Xanthogenaten mit Äthylen-imin beschrieben ist. Die Reaktion verläuft unter Bildung von *2-Mercapto-thiazolidin-2-alkyläthern*, die unter Abspaltung der Alkoxygruppe in das 2-Mercapto-thiazolidin übergehen, das auch von Gabriel u. Stelzner[44]) aus Äthylen-imin und Schwefelkohlenstoff erhalten wurde:



c) Die *Einwirkung von Mercaptanen auf Äthylen-imin* erfolgt in durchsichtiger Reaktion unter Bildung von *β*-Amino-äthylsulfiden.



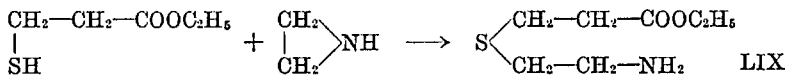
U. a. wurden auch der Thioglykolsäure- und der *β*-Mercapto-propionsäureäthylester mit Äthylen-imin umgesetzt. Aus dem ersteren wurde *3-Keto-1,4-thiazan* (Thiomorpholon-3) (LVIII) erhalten. Das primär gebildete *β*-Aminoäthyl-carbäthoxymethyl-sulfid geht leicht den Laktamringschluß ein und konnte deshalb nicht isoliert werden:



LVIII

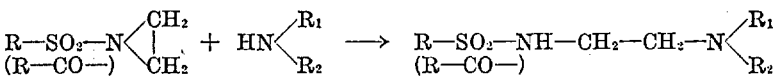
[43]) DRP. 644 077 v. 8. 6. 35, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Wolfen-Filmfabrik.
[44]) Gabrieln. Stelzner, B. 28, 2932 (1895).

Der *β*-Mercapto-propionsäureäthylester lieferte unter glattem Reaktionsverlauf *β-Amino-β'-carbäthoxy-diäthylsulfid* (LIX).



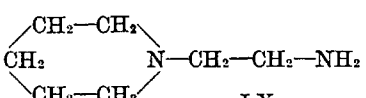
LIX

d) Über die *Einwirkung von Aminen auf Äthylen-imin* unter Bildung von Äthylendiaminen sind keine Beobachtungen bekannt geworden. Im Vergleich zum Äthylenoxyd, das bekanntermaßen leicht mit Aminen unter Bildung von Äthanolaminen reagiert, weist Äthylen-imin eine hohe Beständigkeit gegenüber Aminen auf. Erst wenn man die Labilität des Dreirings durch geeignete Substitution, z. B. durch die Einführung von Acylresten am Stickstoff erhöht, kann man den Äthylen-imin-Ring mit Ammoniak und Aminen öffnen. Durch Einwirkung von Aminen auf Sulfonsäure- und Carbonsäureäthylen-imide wurden einseitig acylierte Äthylendiamine erhalten[45]).

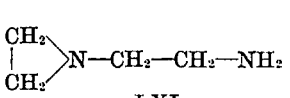


Analog reagieren die an anderer Stelle beschriebenen Äthylenurethane und Äthylenharnstoffe mit Aminen[46]).

Es wurde vermutet, daß auch Äthylen-imin nicht vollkommen beständig gegenüber der Einwirkung von Aminen ist. Diese Vermutung wurde bestätigt, als man Äthylen-imin in einem Überschuß von Piperidin mehrere Wochen unter Rückfluß im schwachen Sieden hielt und anschließend das unveränderte Äthylen-imin und Piperidin abdestillierte. Man erhielt einen flüssigen Rückstand, der sich bei der Destillation als einheitlich erwies und als *N-(β-Aminoäthyl)-piperidin* (LX) identifiziert werden konnte.



LX



LXI

Bei dem beschriebenen Versuch hatten sich 10% des angewandten Äthylen-imins im Sinne der vorstehenden Reaktion umgesetzt. Nachdem erwiesen war, daß sich Amine an Äthylen-imin unter Ringöffnung des letzteren addieren können, war die Frage von Interesse, ob Äthylen-

[45]) DRP. 695 331 v. 28. 4. 38, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Leverkusen; — DRP. 707 757 v. 6. 11. 38, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Leverkusen.

[46]) Pat. Anm. I. 70 216 IVc/120 v. 2. 8. 41, I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst.

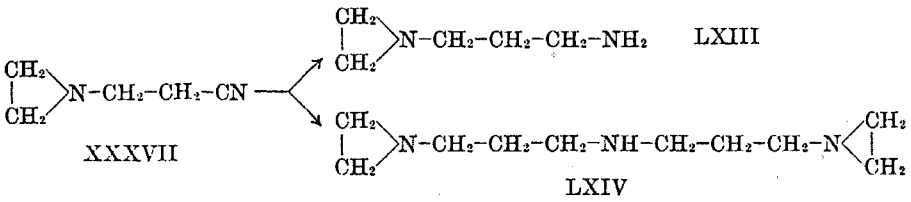
imin auch mit sich selbst im Sinne einer Dimerisierung unter Bildung von *N-(β-Aminoäthyl)-äthylen-imin* (LXI) als isolierbares Endprodukt reagiert.

Wasserfreies Äthylen-imin wurde 28 Tage unter Rückfluß im schwachen Sieden gehalten. Anschließend wurde das nicht veränderte Äthylen-imin abdestilliert. Man erhielt in einer Menge von 10% des eingesetzten Äthylen-imins einen dünnflüssigen Rückstand, der über Ätznatron einheitlich zwischen 130 und 132° destillierte. Die erhaltene, mit Wasser mischbare, stark alkalische, farblose Flüssigkeit ist auf Grund ihrer Eigenschaften und Analyse das N-(β-Aminoäthyl)-äthylen-imin. Dieses Dimere des Äthylen-imins gleicht bezüglich der Polymerisation mit sauren Katalysatoren weitgehend dem monomeren Äthylen-imin. Diese Dimerisations-Reaktion wird durch Lichteinwirkung katalysiert.

G. D. Jones[17]) hat N-(β-Aminoäthyl)-äthylen-imin in 23proc. Ausbeute erhalten, als er ätherische Lösungen von Äthylen-imin und Chlorwasserstoff unter starker Kühlung vereinigte, das ausgeschiedene Chlorhydrat schnell absaugte und mit wäßrigem Alkali zerlegte.

e) Für einen tieferen Einblick in die Reaktivität des Äthylen-imin-Ringes war das Verhalten des Äthylen-imins gegenüber katalytisch erregtem Wasserstoff von Interesse. Äthylen-imin wurde unter den Bedingungen der Druckhydrierung unter Verwendung von Raneynickel glatt in Äthylamin übergeführt (LXII).

Die Addition des Wasserstoffs unter Ringsprengung erfolgt langsam bereits bei Raumtemperatur und verläuft sehr schnell bei 50—60°. Es war nun überraschend, daß am Stickstoff durch Alkylreste substituierte Äthylen-imine, die an anderer Stelle schon beschrieben sind, unter den gleichen Bedingungen Wasserstoff nicht addieren. Diese Beobachtung ermöglichte es, N-substituierte Äthylen-imine, die im Substituenten eine reduzierbare Gruppe enthalten, unter Erhaltung des Äthylen-imin-Ringes katalytisch zu hydrieren:



β-Äthylen-imino-propionsäurenitril (XXXVII) konnte bei 50° mit Raneynickel glatt hydriert werden. Es wurden im Verhältnis 5 : 1 *N-(γ-Aminopropyl)-äthylen-imin* (LXIII) und *Di-(γ-äthylen-iminopropyl)-amin* (LVIV) erhalten. Beide Verbindungen sind stark alkalische, mit

[47]) Journ. Org. Chem. 9, 125 (1944).

Wasser mischbare Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß von Säuren leicht polymerisieren. Das Di-äthylen-imin (LXIV) liefert erwartungsgemäß ein stark vernetztes Polymerisat, das in Wasser unlöslich ist. Das N-(γ-Aminopropyl)-äthylen-imin (LXIII) gleicht in seinen Eigenschaften und seinen chemischen Reaktionen dem weiter oben beschriebenen N-(β-Aminoäthyl)-äthylen-imin (LXI).

Experimenteller Teil

Methansulfosäure-äthylen-imid (I)

In eine Lösung von 21,5 g Äthylen-imin und 51 g Triäthylamin in 250 ccm Benzol läßt man unter Rühren und Kühlung bei 0 bis 5° 57 g Methansulfosäurechlorid, gelöst in 50 ccm Benzol, tropfen. Man rührt ½ Std. nach, saugt vom abgeschiedenen Triäthylaminchlorhydrat ab und engt die benzolische Lösung i. V. bei 25—30° vorsichtig ein. Der Rückstand ist ein dünnflüssiges gelbes Öl, das schon bei schwachem Erwärmen sich heftig polymerisiert, so daß eine Reinigung durch Destillation im Hochvakuum nicht möglich ist.

Das Öl wird in der 2- bis 3fachen Menge Äther aufgenommen. Dabei bleiben 15 g eines gelbbraunen Öles ungelöst. Es wird davon abgetrennt und anschließend die Ätherlösung durch Einstellen in Eiswasser abgekühlt. Beim Animpfen oder Reiben kristallisiert das Methansulfosäure-äthylen-imid aus. Es wird abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen. Ausbeute 32 g, 63% d. Th. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, Benzol und Aceton. Durch Umlösen aus Äther erhält man derbe, flächenförmige Kristalle vom Schmp. 31—32°. Polymerisiert leicht beim Erhitzen über den Schmp.

$C_3H_7O_2NS$ (121,1) Ber. C 29,75 H 5,83 N 11,57
Gef. » 30,07 » 6,00 » 11,59

N,N-Äthylen-urethan (II)

54 g Chlorameisensäureäthylester, gelöst in 50 ccm Benzol, läßt man in eine Lösung von 23 g Äthylen-imin und 52 g Triäthylamin in 200 ccm Benzol fließen. Dabei wird kräftig gerührt und durch Kühlung die Temperatur auf 5—10° gehalten. Die abgesaugte Benzollösung wird vorsichtig eingeengt und der dünnflüssige Rückstand i. V. destilliert. Das Urethan geht bei 60—63°/21 mm in 60—65proc. Ausbeute als wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit über, die in Wasser wenig, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

$C_5H_9O_2N$ (115,1) Ber. C 52,17 H 7,88 N 12,17
Gef. » 52,49 » 7,88 » 11,99

Diäthylenharnstoff (III)

In eine Lösung von 43 g Äthylen-imin und 105 g Triäthylamin in 350 ccm Benzol läßt man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 49 g Phosgen in 150 ccm Benzol langsam einfließen. Durch Kühlung sorgt man dafür, daß die

Temperatur nicht über 10° ansteigt. Man rührt ½ Stunde nach, saugt ab, dampft die Benzollösung vorsichtig im schwachen Vakuum ein und destilliert den dünnflüssigen Rückstand im Hochvakuum. Der Diäthylen-harnstoff siedet ohne nennenswerte Polymerisation zwischen 55 und 56°/0,4 mm. Er kristallisiert nach längerem Stehen oder beim Animpfen sofort in langen Nadeln aus und ist leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Umkristallisiert aus Äther schmilzt er zwischen 39 und 41°. Durch Erhitzen auf 100° und darüber findet schon nach kurzer Zeit Polymerisation zu einem klar durchsichtigen, unschmelzbaren und unlöslichen Harz statt.

Die Ausbeute beträgt 40 g = 72% d. Th.

$C_5H_8ON_2$ (112,1) Ber. C 53,57 H 7,19 N 24,99
Gef. » 53,14 » 7,02 » 24,50

N,N-Diphenyl-N',N'-äthylenharnstoff (IV)

In eine Lösung von 45 g Äthylen-imin und 103 g Triäthylamin in 700 ccm Methylenchlorid läßt man unter kräftigem Rühren und unter Kühlung eine Lösung von 231,5 g Diphenyl-carbaminsäure-chlorid in 800 ccm Methylenchlorid fließen. Die abgesaugte Methylenchloridlösung wird eingeengt. Dabei kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Es läßt sich aus Cyclohexan umkristallisieren und wird in Form flacher Stäbchen vom Schmp. 79° erhalten. Leichtlöslich in organischen Lösungsmitteln, aber unlöslich in Wasser. Die Ausbeute beträgt 180 g.

$C_{15}H_{14}ON_2$ (238,3) Ber. C 75,60 H 5,92 N 11,76
Gef. » 75,38, 75,29 » 5,63, 5,36 » 11,66, 11,38

Diäthyl-äthylenharnstoff (VI)

135,5 g Diäthyl-carbaminsäure-chlorid, gelöst in 500 ccm Äther, werden langsam unter Rühren und unter guter Kühlung in eine Lösung von 45 g Äthylenimin und 103 g Triäthylamin in 700 ccm Äther eingetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das zurückbleibende Öl i. V. destilliert; farblose, bei 79°/11 mm stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Ausbeute beträgt 118 g.

$C_7H_{14}ON_2$ (142,2) Ber. N 19,70 Gef. 19,55, 19,41

Aus Dimethylcarbaminsäure-chlorid wird in 75proc. Ausbeute der Dimethyläthylenharnstoff (V) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 79°/11 mm erhalten.

$C_5H_{10}ON_2$ (114,1) Ber. N 24,54 Gef. N 24,19

N,N-Di-n-butyl-N',N'-äthylenharnstoff (VII), farbloses, niedrig viskoses Öl, das in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und bei 94°/2 mm siedet.

$C_{11}H_{22}ON_2$ (198,3) Ber. N 14,13 Gef. N 13,95, 14,16

Tetramethylen-äthylenharnstoff (VIII). 134 g des aus Pyrrolidin mit Phosgen hergestellten Carbaminsäurechlorids, gelöst in 400 ccm Benzol, läßt man unter Kühlung und Rühren in eine Mischung von 45 g Äthylen-imin, 103 g Triäthylamin und 600 ccm Benzol langsam einfließen. Der Harnstoff geht bei 86°/5 mm als farblose, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit über. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Ausbeute 110 g.

$C_7H_{12}ON_2$ (110,2) Ber. N 19,98 Gef. N 19,88, 19,97

Pentamethylen-äthylenharnstoff (IX). 147,5 g des aus Piperidin mit Phosgen hergestellten Carbaminsäurechlorids, gelöst in 300 ccm Benzol, läßt man in eine Lösung von 45 g Äthylen-imin und 103 g Triäthylamin in 600 ccm Benzol unter Rühren und Kühlung einfließen. Die Ausbeute beträgt 122 g. Farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 98°/4 mm.

$C_8H_{14}ON_2$ (154,2) Ber. N 18,17 Gef. N 17,91

Hexamethylen-äthylenharnstoff (X). 161,5 g des aus Hexamethylenimin mit Phosgen hergestellten Carbaminsäurechlorids, gelöst in 300 ccm Benzol, läßt man in eine Lösung von 45 g Äthylen-imin und 103 g Triäthylamin in 600 ccm Benzol unter Rühren und Kühlung bei 5—10° einfließen. Die Ausbeute beträgt 75% d. Th. Farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 114°/3 mm,

$C_9H_{16}ON_2$ (168,2) Ber. N 16,65 Gef. N 16,22

Durch Einwirkung von überschüssiger Salzsäure erhält man den *Hexamethylen-(β-chloräthyl)-harnstoff* vom Schmp. 104° (aus Cyclohexan).

$C_9H_{17}ON_2Cl$ (204,6) Ber. Cl 17,33 Gef. Cl 17,18

Piperazin-dicarbaminsäure-di-äthylen-imid (XI)

211 g des aus Piperazin und Phosgen hergestellten Dicarbaminsäurechlorids werden in 2200 ccm Methylenchlorid gelöst und langsam unter Kühlung und Rühren zu einer Lösung von 115 g Äthylenimin und 300 g Triäthylamin in 800 ccm Äther gegeben. Der Di-harnstoff wird als feste Verbindung erhalten, die aus Aceton umkristallisiert wird. Farblose, kurze Stäbchen vom Schmp. 135°, in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich.

$C_{10}H_{16}O_2N_4$ (200,2) Ber. N 24,99 Gef. N 24,99

2,4,6-Tri-äthylen-imino-1,3,5-triazin (XII)

Zu 500 ccm Benzol, 26 g Äthylen-imin und 60,6 g Triäthylamin läßt man unter Rühren 36,8 g Cyanurchlorid, in 400 ccm Benzol gelöst, langsam einlaufen. Während der Umsetzung wird mit Eiswasser gekühlt. Das Gemisch wird noch einige Zeit gerührt. Aus dem Filtrat kristallisiert das Triazin beim teilweisen Abdestillieren des Benzols i. V. in hexagonalen, klaren Kristallen aus; es wird i. V. vom Kristallbenzol befreit. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und auch in Wasser leicht löslich. Sie kristallisiert aus Essigester in Nadeln vom Zersp. 150°. Ausbeute 85—90% d. Th.

$C_9H_{12}N_6$ (204,2) Ber. C 52,93 H 5,92 N 41,16
Gef. » 53,25 » 6,14 » 40,54

Phosphorsäure-tri-äthylen-imid (XIII)

Zu 26 g Äthylen-imin und 60 g Triäthylamin in 300 ccm Benzol läßt man langsam 30 g Phosphoroxychlorid in 100 ccm Benzol fließen. Es ist zweckmäßig, während der Reaktion zu kühlen. Nach beendetem Einlaufen wird das Gemisch bei schwach alkalischer Reaktion noch einige Stunden gerührt und dann das ausgeschiedene Salz abgesaugt. Nach dem Abdestillieren des Benzols i. V. bleibt ein Öl zurück, das beim Erkalten erstarrt. Schmp. 41°, Ausbeute 30,5 g = 90

bis 91% d. Th. Die Verbindung kann durch Destillation im Hochvakuum gereinigt werden. Sdp. 90—91°/0,3 mm.

$C_6H_{12}ON_3P$ (173,2) Ber. C 41,60 H 6,98 P 17,89
Gef. » 41,51, 41,80 » 7,04, 6,90 » 17,38, 17,45

Phosphorsäurediäthylamid-di-äthylen-imid (XIV)

Zu einer Lösung von 75 g Äthylen-imin und 165 g Triäthylamin in 750 g Benzol läßt man langsam 142,5 g Phosphorsäurediäthylamid-dichlorid, in 750 g Benzol gelöst, fließen. Nach Beendigung des Einlaufens wird bei schwach alkalischer Reaktion noch einige Stunden nachgerührt. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt ein Öl, das bei 98—100°/1 mm siedet. Die Ausbeute beträgt 140 g = 92% d. Th. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton, Methylenchlorid und Essigester, leicht löslich.

$C_8H_{18}ON_3P$ (203,2) Ber. N 20,68 Gef. N 20,67, 20,65

Phosphorsäureäthylester-di-äthylen-imid (XV)

Zu dem gekühlten Gemisch von 46 g Äthylen-imin und 110 g Triäthylamin in 450 ccm Benzol läßt man langsam 82 g Phosphorsäureäthylester-dichlorid, gelöst in 200 ccm Benzol, zutropfen. Nach Eindampfen der benzolischen Lösung i. V. hinterbleibt ein Öl, das bei 95—97°/1,3—1,4 mm als farblose Flüssigkeit übergeht. Ausbeute 75 g = 85% d. Th. Die Verbindung ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_6H_{13}O_2N_2P$ (176,2) Ber. P 17,61 N 15,91
Gef. » 17,65, 17,63 » 15,97, 15,80

Das in analoger Weise dargestellte *Phosphorsäure-n-butylester-di-äthylen-imid* siedet bei 106—107°/0,8 mm. Ausbeute 97% d. Th.

$C_8H_{17}O_2N_2P$ (204,2) Ber. N 13,72 Gef. N 13,77

2,4-Di-(β-äthylen-imino-äthylamino)-6-trichlormethyl-1,3,5-triazin (XVI)

In 200 g Äthylen-imin, das auf 0—5° gekühlt wird, trägt man unter Rühren in kleinen Anteilen 72 g 2,4,6-Tri-perchlormethyl-1,3,5-triazin ein; dabei ist Wärmeentwicklung zu beobachten. Nach Beendigung des Eintragens wird kurze Zeit nachgerührt und anschließend einige Stunden zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen und Stehen über Nacht tritt Kristallisation ein. Nach Verdünnen mit Äther wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 50 g. Die Verbindung kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 169—170° (Zers.).

$C_{12}H_{18}N_7Cl_3$ (366,5) Ber. C 39,3 H 5,1 N 26,7 Cl 29,1
Gef. » 39,5 » 5,0 » 26,7 » 28,7

1-Äthylen-imino-2,4,6-trinitrobenzol (XVII)

(bearbeitet von F. Römer)

Zu einer Lösung von 50 g 2,4,6-Trinitroanisol in 250 ccm Methanol läßt man bei 20—25° eine Lösung von 8,3 g Äthylen-imin in 50 ccm Methanol tropfen. Man rührt einige Stunden nach, saugt ab, wäscht mit Methanol und

trocknet. Ausbeute 50 g. Wird aus einer Mischung von Sprit und Benzol umkristallisiert. Schmp. 160—161°.

$C_8H_6O_6N_4$ (254,1) Ber. N 22,04 Gef. N 21,49, 21,46

N-(ß-Äthylen-imino-äthyl)-piperidin (XVIII)

In eine Lösung von 43 g Äthylen-imin in 250 ccm Benzol trägt man 30 g gepulvertes Natriumamid ein und erhitzt ½ Std. im Wasserbad auf 50°. Nach Abkühlen auf 25° läßt man 74 g N-(ß-Chloräthyl)-piperidin bei 25—30° unter kräftigem Rühren zutropfen. Anschließend heizt man langsam auf 40°, hält 2 Std. bei 40°, läßt abkühlen, rührt nach Zugabe von etwas Tierkohle ½ Std. nach und saugt ab. Dabei ist Vorsicht geboten, weil beim Trockensaugen des Filterrückstandes Selbstentzündung eintreten kann. Die klare und wasserhelle Benzollösung wird i. V. eingeengt. Der fast farblose flüssige Rückstand wird i. V. destilliert. Er geht bei 82—85°/9 mm über, ist sehr leicht löslich in Wasser und läßt sich in wäßriger Lösung mit sauren Kontakten, z. B. Schwefelsäure, polymerisieren. Die Ausbeute beträgt 52 g = 67,5% d. Th.

$C_9H_{18}N_2$ (154,2) Ber. C 70,10 H 11,77 N 18,17
Gef. » 69,88 » 11,30 » 17,88

ß,ß'-Diäthylen-imino-diäthylsulfid (XIX)

In eine Lösung von 43 g Äthylen-imin und 100 ccm Methanol trägt man 69 g fein gepulvertes Kaliumcarbonat ein und läßt dann bei Siedetemperatur und unter kräftigem Rühren 39 g *ß,ß'*-Dichlor-diäthylsulfid zutropfen. Anschließend erhitzt man noch 3 Std. zum Sieden. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, 2mal mit Methanol gewaschen und das Filtrat i. V. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand, etwa 70 g, wird i. V. fraktioniert. Man erhält 34 g = 80% d. Th. einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 137—139°/12 mm.

$C_8H_{16}N_2S$ (172,2) Ber. N 16,27 S 18,62
Gef. » 16,31 » 18,29

Äthylen-imino-essigsäuremethylester (XX)

In eine Mischung von 129 g Äthylen-imin und 600 g Triäthylamin läßt man unter Rühren und Eiskühlung bei 5—10° 217 g Chloressigsäuremethylester fließen. Nach etwa 15 Min. beginnt die Ausscheidung von Triäthylaminchlorhydrat. Man läßt die Reaktion im Laufe von 16 Std. zu Ende gehen, wobei dafür Sorge getragen wird, daß durch Rühren und gute Kühlung die Temperatur nicht über 5° steigt. Das Filtrat wird erneut bei 5° zunächst mit 86 g Äthylen-imin und dann mit 217 g Chloressigsäuremethylester versetzt. Nach 24stündigem Rühren bei 0—5° wird wieder abgesaugt und mit etwas Triäthylamin nachgewaschen. Es wurden insgesamt 520 g Triäthylamin-chlorhydrat, das sind 95% d. Th., erhalten. Aus dem Filtrat wird i. V. von ~ 100 mm vorsichtig das überschüssige Triäthylamin abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird dann bei 10—15 mm über eine kurze Kolonne fraktioniert.

Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 74°/24 mm, die auch nach mehrjähriger Aufbewahrung, abgesehen von einer schwachen Gelbfärbung, unverändert ist. Sehr leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungs-

mitteln. Die wäßrige Lösung ist delta- aber nicht phenolphthalein-alkalisch. Die Ausbeute beträgt 330 g = 72% d. Th.

$C_5H_9O_2N$ (115,1) Ber. C 52,17 H 7,88 N 12,17
Gef. » 52,63 » 7,81 » 12,50

Acetyl-äthylen-imid (XXI)

In 43 g wasserfreies Äthylen-imin werden unter Rühren 50 g Keten innerhalb von 1—2 Std. eingeleitet. Man hält die Temperatur durch Kühlung auf 25—30°. Das dünnflüssige, dunkel gefärbte Rohprodukt wird durch Destillation i. V. gereinigt. Es werden 79 g = 93% d. Th. an reiner Substanz vom Sdp. 42°/20 mm erhalten. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser und allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie besitzt einen an Pyridin erinnernden Geruch. In reiner Form ist sie einige Zeit haltbar, färbt sich aber allmählich dunkelbraun.

C_4H_7ON (85,1) Ber. C 56,45 H 8,29 N 16,46
Gef. » 56,06 » 8,27 » 16,28

Äthylen-harnstoff (XXII)

Zu einer Lösung von 43 g Isocyansäure in 400 ccm abs. Äther läßt man unter Rühren und guter Kühlung eine Lösung von 43 g Äthylen-imin in 100 ccm Äther fließen. Die Temperatur soll nicht über 0° steigen. Der Harnstoff scheidet sich in kristallisierter Form und in guter Ausbeute aus. Durch Umkristallisieren aus Aceton wird er in gut ausgeprägten Kristallen erhalten und ist in dieser Form längere Zeit im monomeren Zustand haltbar. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Sprit, Aceton und schwerlöslich in Äther, Benzin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Der Schmp. liegt bei 106°. Beim Schmelzen tritt sofort unter starker Wärmeentwicklung Polymerisation zu einem wasserlöslichen Harz ein.

$C_3H_6ON_2$ (86,1) Ber. C 41,85 H 7,03 N 32,54
Gef. » 41,81 » 6,77 » 32,76

Methyl-äthylen-harnstoff (XXIII)

In eine Lösung von 57 g Methylisocyanat (hergestellt nach DRP. 748 714) in 200 ccm abs. Äther läßt man unter Rühren eine Lösung von 43 g Äthylen-imin in 100 ccm abs. Äther einfließen. Durch Kühlen mit Eiswasser hält man die Temperatur auf 20°. Nach der Umsetzung wird der Äther vorsichtig im schwachen Vakuum abgedampft. Wenn man die Ätherreste im guten Vakuum entfernt, kristallisiert der Harnstoff aus. Er wurde durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die Ausbeute beträgt 74 g = 74% d. Th. Sdp. 85—87°/1,5 mm.

$C_4H_8ON_2$(100,1) Ber. N 27,99 Gef. N 27,71

Durch Anlagerung von Äthylen-imin an Äthylisocyanat erhält man entsprechend *Äthyl-äthylen-harnstoff* (XXIV) in Form einer leicht beweglichen, farblosen Flüssigkeit, die bei 108—110°/8 mm destilliert. Infolge Polymerisation erhält man einen nicht unbeträchtlichen Destillationsrückstand.

$C_5H_{10}ON_2$ (114,1) Ber. N 24,55 Gef. N 24,38

Cyclohexyl-äthylenharnstoff (XXV). 43 g Äthylen-imin, gelöst in 50 ccm Petroläther, läßt man unter Rühren und guter Kühlung bei 5—10° in eine Lösung von 125 g Cyclohexyl-isocyanat in 300 ccm Petroläther tropfen. Der auskristallisierte Harnstoff wird abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 81—82°.

$C_9H_{16}ON_2$ (168,2) Ber. C 64,26 H 9,59 N 16,66
Gef. » 64,26, 64,44 » 9,85, 9,88 » 16,51, 16,72

5 g dieses Harnstoffs werden in 25 ccm Piperidin gelöst. Nach 5tägigem Stehen bei Raumtemperatur wird das überschüssige Piperidin i. V. abdestilliert. Der Rückstand wird mit verd. Salzsäure behandelt. Aus der salzsauren Lösung fällt mit Ammoniak eine Verbindung aus, die, aus Aceton umkristallisiert, bei 132° schmilzt und in verd. Säuren leicht löslich ist. Die Verbindung ist identisch mit dem aus N-(ß-Aminoäthyl)-piperidin und Cyclohexylisocyanat hergestellten *N-Piperidyläthyl-N'-cyclohexylharnstoff*.

$C_{14}H_{27}N_3O$ (253,3) Ber. C 66,38 H 10,75 N 16,59
Gef. » 66,47 » 10,73 » 16,59

16,8 g Cyclohexyl-äthylenharnstoff werden in 6 g Eisessig eingetragen. Es findet unter Temperaturanstieg Reaktion statt. Man läßt über Nacht stehen und löst in warmem Äther. Beim Abkühlen kristallisiert der *N-Cyclohexyl-N'-(ß-acetoxyäthyl)-harnstoff* aus, der aus Wasser umkristallisiert bei 106—107° schmilzt.

$C_{11}H_{20}O_3N_2$ (228,3) Ber. C 57,86 H 8,83 N 12,27
Gef. » 57,81 » 8,61 » 12,32

Stearyl-äthylenharnstoff (XXVI). 8,6 g Äthylen-imin, gelöst in 30 ccm Aceton, läßt man unter Rühren langsam in eine Lösung von 59 g Stearyl-isocyanat in 130 ccm Aceton tropfen. Es wird auf 0° abgekühlt, der auskristallisierte Harnstoff abgesaugt und mit eiskaltem Aceton gewaschen. Man erhält 60 g eines schneeweißen, lockeren Kristallpulvers, das, aus Aceton umkristallisiert, bei 69° schmilzt. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Sprit und Tetrachlorkohlenstoff.

$C_{21}H_{22}ON_2$ (338,4) Ber. N 8,28 Gef. N 8,40

1,6-Hexamethylen-di-(N,N-äthylenharnstoff) (XXVII)

In eine Lösung von 168 g 1,6-Hexamethylen-diisocyanat in 750 ccm Aceton läßt man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 86 g Äthylen-imin in 250 ccm Aceton langsam einfließen. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt in feinen Kristallen aus. Man rührt noch eine halbe Stunde nach, saugt den Kristallbrei bei 0° ab, wäscht mit kaltem Aceton und befreit vom anhaftenden Aceton i. V. Man erhält ein schneeweißes, lockeres Kristallpulver vom Schmp. 106°. Ausbeute 225 g = 89% d. Th. Leicht löslich in Wasser; aus Aceton oder Essigester kann man die Substanz umkristallisieren. Beim Erhitzen über den Schmp. tritt schon nach kurzer Zeit unter heftiger Erwärmung Polymerisation zu einem unlöslichen und nicht schmelzbaren Harz ein.

$C_9H_{22}O_2N_4$ (254,3) Ber. N 22,03 Gef. N 21,82

Aus 1,4-Tetramethylen-diisocyanat erhält man unter den gleichen Reaktionsbedingungen in 90proc. Ausbeute *1,4-Tetramethylen-di-(äthylen-harnstoff)* (XXVIII). Der Schmp. der aus Aceton umkristallisierten Verbindung liegt bei 122°.

$C_7H_{18}O_2N_4$ (226,3) Ber. N 24,76 Gef. N 24,58

1,8-Octamethylen-diisocyanat liefert in gleicher Weise *1,8-Octamethylen-di-(äthylenharnstoff)* (XXIX) vom Schmp. 104°.

$C_{11}H_{26}O_2N_4$ (282,3) Ber. N 19,85 Gef. N 19,71

50 g 1,6-Hexamethylen-di-(äthylenharnstoff), in 200 ccm Äthylalkohol gelöst, werden mit 50 g n-Butylamin versetzt. Man erhitzt 1 Std. zum Sieden unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Butylamins wird der Rückstand mit verd. Salzsäure ausgezogen. Das salzsaure Filtrat wird mit Natronlauge versetzt. Der *Hexamethylen-(1,6)-N'',N'''-di-(butylaminoäthyl-)diharnstoff* fällt aus. Die Verbindung, die leicht in verd. Säuren löslich ist, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 161°.

$C_{20}H_{44}N_6O_2$ (400,3) Ber. C 60,00 H 11,09 N 21,00
Gef. » 59,68 » 10,57 » 19,31

Diphenylmethan-4,4'-di-äthylenharnstoff (XXX)

Zu einer Lösung von 83 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat in 600 ccm Aceton läßt man unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser eine Mischung von 35 ccm Äthylen-imin und 35 ccm Aceton tropfen. Dabei hält man die Temperatur auf 10—20°. Sobald etwa die Hälfte des Äthylen-imins eingetropft ist, scheidet sich der Harnstoff in voluminöser Form aus. Es wird kurze Zeit nachgerührt, dabei auf 5—10° abgekühlt, anschließend abgesaugt und mit kaltem Aceton 2mal gewaschen. Ausbeute 101 g = 90% d. Th. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser. Durch Umlösen aus Sprit erhält man Blättchen, die bei 168—169° sintern und in den polymeren, nicht schmelzbaren Harnstoff übergehen.

$C_{19}H_{20}O_2N_4$ (336,4) Ber. N 16,66 Gef. N 16,54

Toluol-2,4,6-tri-äthylenharnstoff (XXXII). 32 g 1-Methyl-benzol-2,4,6-triisocyanat löst man in 150 ccm Aceton. Diese Lösung läßt man unter Rühren bei 0—5° in eine Mischung von 26,5 ccm Äthylen-imin und 150 ccm Aceton fließen. Man rührt 1 Std. nach, saugt bei —3° ab und wäscht 3mal mit eiskaltem Aceton.

Ausbeute 46 g = 90% d. Th. Die Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt, sintert aber zwischen 128 und 130°. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in Wasser von 70—80° gut löslich.

$C_{16}H_{20}O_3N_6$ (344,3) Ber. N 24,41 Gef. N 24,01, 24,15

Setzt man in der beschriebenen Weise Benzol-1,3,5-triisocyanat mit 3 Mol Äthylen-imin um, erhält man *Benzol-1,3,5-tri-äthylenharnstoff* (XXXI). Die Verbindung kristallisiert aus Aceton in Nadeln, die bei 168—170° sintern. Ihre Löslichkeit ist selbst in heißem Wasser gering.

1,3-Dimethyl-benzol-2,4,6-tri-äthylenharnstoff (XXXIII). In eine Lösung von 72 g Äthylen-imin in 1 l Essigester läßt man unter Rühren und Kühlung bei 0—5° 92 g 1,3-Dimethyl-benzol-2,4,6-triisocyanat, gelöst in 250 ccm Essigester, zutropfen. Es wird 2 Std. nachgerührt, anschließend abgesaugt und einmal mit Essigester und zweimal mit Aceton gewaschen Ausbeute 125 g = 87% d. Th. Die Verbindung ist gut löslich in Wasser; sie sintert beim Erhitzen auf 160—170° unter gleichzeitiger Polymerisation.

$C_{17}H_{22}O_3N_6$ (358,4) Ber. C 56,98 H 6,17 N 23,46
Gef. » 57,37 » 6,04 » 23,44

Setzt man in der beschriebenen Weise 1,3,5-Trimethyl-benzol-2,4,6-triisocyanat mit 3 Mol Äthylen-imin unter Verwendung von Aceton als Verdünnungsmittel um, erhält man *1,3,5-Trimethyl-benzol-2,4,6-tri-äthylenharnstoff* (XXXIV) als fein kristalline Verbindung, die gut in kaltem Wasser löslich ist.

β-Äthylen-imino-propionsäuremethylester (XXXV)

In 258 g Acrylsäure-methylester läßt man unter Rühren 135 g Äthylen-imin einfließen. Die Anlagerungsreaktion setzt sehr bald ein und es ist erforderlich, die auftretende Reaktionswärme durch äußere Kühlung abzuführen. Wenn die Reaktion abgeklungen ist, erhitzt man 6 Stunden auf 70—80°. Die Aufarbeitung erfolgt durch Destillation i. V. Der Ester geht bei 76°/15 mm als farblose, mit Wasser mischbare, alkalische Flüssigkeit über. Die Ausbeute beträgt 358 g = 90% d. Th.

$C_6H_{11}O_2N$ (129,1) Ber. C 55,82 H 8,59 N 11,10
Gef. » 55,53 » 8,61 » 10,97

β-Äthylen-imino-buttersäure-methylester (XXXVI). 200 g Crotonsäure-methylester und 108 g Äthylen-imin werden 48 Std. auf 75° erhitzt. Eine entnommene Probe löst sich klar in Wasser. Das überschüssige Äthylen-imin wird abdestilliert und anschließend das fast farblose Anlagerungsprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt.

Nach einem Vorlauf von 28 g destilliert der Ester als farblose, leicht wasserlösliche Flüssigkeit bei 57—58°/6 mm über. Ausbeute 243 g = 85% d. Th. Die wäßrige Lösung reagiert delta-, aber nicht phenolphthalein-alkalisch.

$C_7H_{13}O_2N$ (143,2) Ber. C 58,71 H 9,15 N 9,78
Gef. » 58,56 » 9,21 » 9,78

β-Äthylen-imino-propionsäurenitril (XXXVII)

In 106 g Acrylnitril läßt man unter Rühren 103 g Äthylen-imin bei 30—40° eintropfen. Wenn die Reaktionswärme abgeklungen ist, läßt man über Nacht stehen und destilliert dann i. V. Das überschüssige Äthylen-imin kann durch Vorschalten einer tiefgekühlten Vorlage zurückgewonnen werden. Das Anlagerungsprodukt destilliert bei 80—82°/10 mm als wasserhelle, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit über. Ausbeute 173 g = 90% d. Th.

$C_5H_8N_2$ (96,1) Ber. C 62,49 H 8,39 N 29,15
Gef. » 62,75, 62,49 » 8,35, 8,07 » 29,38, 29,36

β-Äthylen-imino-propionsäureamid (XXXVIII)

In eine Lösung von 35 g Acrylsäureamid in 100 ccm Essigsäureäthylester läßt man bei 25—30° 25 g Äthylen-imin eintropfen. Man rührt noch ½ bis 1 Std. nach und läßt dann über Nacht das neue Amid auskristallisieren. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus Essigester oder Aceton farblose Kristalle vom Schmp. 104—106°. Die Ausbeute beträgt 40 g = 70% d. Th.

$C_5H_{10}ON_2$ (114,2) Ber. C 52,58 H 8,83 N 24,53
Gef. » 52,31 » 8,75 » 24,41

β-Äthylen-imino-buttersäureamid (XXXIX). 33,5 g Crotonsäureamid vom Schmp. 162—164° und 52 ccm Äthylen-imin werden mit einigen Tropfen einer conc. Natriummethylatlösung versetzt und 1—2 Std. zum schwachen Sieden

erhitzt. Sobald eine Probe beim Verdünnen mit Wasser klar löslich ist, läßt man abkühlen und impft die klare Lösung mit ein paar Kristallen, die man sich auf einem Uhrglas erzeugt, an. Das Amid kristallisiert schnell aus; man versetzt mit Aceton, saugt ab und erhält schneeweiße, glitzernde Kristalle vom Schmp. 142—143°. Leicht löslich in Wasser, Methanol und Sprit, schwer löslich in Aceton, Äther, Benzol und Benzin. Sie können aus Sprit oder Essigester umkristallisiert werden. Ausbeute 30 g = 60% d. Th.

$C_6H_{12}ON_2$ (128,2) Ber. C 56,21 H 9,44 N 21,85
Gef. » 56,27, 56,41 » 9,53, 9,65 » 21,39

Äthylen-imino-bernsteinsäurediäthylester (XL). 172 g Fumarsäure-diäthylester versetzt man mit 1 g Natriummethylat und läßt unter Rühren 60 g Äthylenimin bei 45—50° einfließen. Wenn die Wärmebildung aufhört, läßt man 5 Std. bei der gleichen Temperatur ausreagieren. Das Reaktionsprodukt destilliert bei 103—105°/0,4 mm als wasserhelle, mit Wasser mischbare Flüssigkeit über. Ausbeute 202 g = 94% d. Th. Lagert man in der gleichen Weise an Maleinsäurediäthylester Äthylen-imin an, so erhält man die gleiche Verbindung.

$C_{10}H_{17}O_4N$ (215,3) Ber. C 55,78 H 7,96 N 6,51
Gef. » 55,63 » 8,10 » 6,52, 6,57

β-Äthylen-imino-äthyl-methylketon (XLI)

In 86 g Äthylen-imin läßt man unter Rühren 70 g Methyl-vinylketon langsam eintropfen. Durch Kühlung hält man die Temperatur auf 15—20°. Wenn die Reaktionswärme nachläßt, entfernt man das Kühlbad und führt durch mehrstündiges Nachrühren bei Raumtemperatur die Reaktion zu Ende. Das Addukt, das ein weiteres Mol Äthylen-imin angelagert hat, spaltet dieses beim Erhitzen ab und destilliert i. V. als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit bei 67°/15 mm über. Die Verbindung ist mit Wasser mischbar. Ihre wäßrige Lösung reagiert nur schwach alkalisch. Mit Säuren tritt leicht Polymerisation ein.

$C_6H_{11}ON$ (113,2) Ber. C 63,66 H 9,80 N 12,37
Gef. » 63,28 » 9,80 » 12,25

β.β'-Di-(äthylen-imino)-diäthylsulfon (XLII)

In 64,5 g Äthylen-imin läßt man unter Rühren und Kühlung 59 g Divinylsulfon bei 15—20° eintropfen. Eine Stunde nach dem Zutropfen wird das überschüssige Äthylen-imin i. V. abdestilliert und das Addukt durch Hochvakuum-Destillation gereinigt. Es destilliert bei 140°/0,1 mm in einer Ausbeute von 90 g (88% d. Th.) als farblose, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit über, die bei Raumtemperatur zu einer Kristallmasse erstarrt.

$C_8H_{16}O_2N_2S$ (204,3) Ber. C 47,03 H 7,90 N 13,71
Gef. » 47,07 » 8,18 » 13,65, 13,68

N-(β-Phenyläthyl)-äthylen-imin (XLIII)

In 258 g wasserfreies Äthylen-imin werden 3 g Natrium, in Scheibchen geschnitten, eingetragen. Dazu läßt man unter Rühren bei 25° beginnend 312 g Styrol eintropfen. Wenn etwa 50 g Styrol eingetropft sind, nach etwa 10 Min., beginnt die Lösung eine violette Farbe anzunehmen und unvermittelt setzt die Anlagerungsreaktion unter Aufsieden des Äthylen-imins ein. Die weitere Reaktion

verläuft in gemäßigter Form in dem Maße, wie das Styrol zuläuft. Durch äußeres Kühlen hält man die Temperatur auf 40—45°. Wenn die gesamte Styrol-menge zugelaufen ist, wird noch 5 Std. bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Flüssigkeit hat sich am Ende dieser Zeit rot gefärbt. Es wird vom nicht in Lösung gegangenen Natrium abgetrennt (2,5 g) und die Flüssigkeit destilliert. Durch Fraktionierung erhält man nach einem geringen Vorlauf, der hauptsächlich aus unverändertem Styrol besteht, das Anlagerungsprodukt mit dem Sdp. 89°/6 mm in einer Ausbeute von 391 g (89% d. Th.) als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch.

$C_{10}H_{13}N$ (147,2) Ber. C 81,59 H 8,90 N 9,52
Gef. » 81,30 » 8,81 » 9,63, 9,66

Methansulfosäure-ß-chloräthylamid (XLIX)

In eine Lösung von 229 g Methansulfochlorid in 1 l Methanol läßt man unter Rühren und starker Kühlung eine Lösung von 86 g Äthylen-imin in 200 ccm Methanol einfließen. Die Temperatur wird unter 0° gehalten. Nach Beendigung des Zufließens läßt man die Temperatur langsam auf Zimmertemperatur steigen und rührt noch kurze Zeit nach. Das Methanol wird abgedampft und der Rückstand i. V. destilliert. 165 g der Verbindung destillieren bei 145—150°/3—4 mm in Form eines schwach gelb gefärbten, nicht kristallisierenden Öles über. Leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

$C_3H_8O_2NSCl$ (157,5) Ber. Cl 22,51 Gef. Cl 22,23, 22,10

In der gleichen Weise erhält man aus Benzolsulfochlorid das *Benzolsulfosäure-ß-chloräthylamid* (L), das, aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, bei 70° schmilzt.

$C_8H_{10}O_2NSCl$ (219,5) Ber. N 6,38 Cl 16,15
Gef. » 6,47 » 16,46

Di-ß-chloräthyl-harnstoff (XLVII)

In 300 ccm Aceton werden bei 0° 70 g Phosgen eingeleitet. Dann wird auf —10° abgekühlt und unter kräftigem Rühren eine Lösung von 60 g Äthylen-imin in 200 ccm Aceton langsam eingetropft. Die Temperatur läßt man zum Schluß auf 30° steigen. Nach 2stündigem Nachrühren bei 30° wird die gleiche Menge Wasser zugefügt und nach Abkühlen auf 0—5° abgesaugt. Man erhält 55—60 g des Harnstoffs als schneeweiße Kristallmasse. Schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aceton. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man gut ausgebildete lange Kristalle vom Schmp. 127°.

$C_5H_{10}ON_2Cl_2$ (185) Ber. N 15,15 Cl 38,33
Gef. » 15,15 » 38,09

Aus Chlorameisensäureäthylester und 1 Mol Äthylen-imin erhält man unter den geschilderten Reaktionsbedingungen in nahezu theoretischer Ausbeute *ß-Chloräthyl-urethan* (XLVIII), das bei 116—120°/22 mm destilliert.

Benzoyl-ß-chloräthylamid (XLIV)

In eine Lösung von 70 g Benzoylchlorid in 300 ccm Chloroform läßt man unter kräftigem Rühren und guter Kühlung 21,5 g Äthylen-imin aus einem Tropftrichter langsam eintropfen. Die Temperatur soll 0° nicht übersteigen. Das gebildete

Reaktionsprodukt scheidet sich in schneeweißen Kristallen aus. Man läßt 1 Std. nachrühren, saugt ab und wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff nach. Schmp. bei 103°.

$C_9H_{10}NOCl$ (183,6) Ber. N 7,64 Cl 19,35
Gef. » 7,86 » 19,76

Setzt man Oxalylchlorid mit 2 Mol Äthylen-imin in der beschriebenen Weise um, so erhält man *Oxalyl-di-β-chloräthylamid* (XLV), das aus Eisessig umkristallisiert bei 200° schmilzt.

$C_6H_{10}O_2N_2Cl_2$ (213) Ber. N 13,10 Cl 33,25
Gef. » 12,95 » 33,35

Aus Adipinsäurechlorid und 2 Mol Äthylen-imin erhält man in 85proc. Ausbeute *Adipyl-di-β-chloräthylamid* (XLVI) vom Schmp. 151° (aus Alkohol).

$C_{10}H_{18}O_2N_2Cl_2$ (269) Ber. Cl 26,36 Gef. Cl 25,95

β-Mercapto-äthylamin (LI)

a) 1200 ccm Methanol werden in einem geeigneten Reaktionsgefäß mit Aceton und Trockeneis auf —60° bis —70° abgekühlt. Dann werden unter Rühren 600 g Schwefelwasserstoff eingeleitet, die sich unter Verflüssigung im Methanol lösen. In diese Lösung läßt man unter kräftigem Rühren 215 g Äthylen-imin in dem Maße einfließen, wie die Reaktionswärme vom äußeren Kühlbad aufgenommen wird, damit keine Verluste an Schwefelwasserstoff durch Verdampfen entstehen. Nach dem Einfließen des Äthylen-imins wird die Temperatur langsam auf —30° gesteigert. Bei dieser Temperatur läßt man die Reaktion zu Ende gehen. Nach einigen Stunden kann man auf Zimmertemperatur kommen lassen, ohne noch eine nennenswerte Erwärmung feststellen zu können. Das Methanol wird über eine Kolonne abdestilliert. Der im Destillationsgefäß verbleibende Rückstand kristallisiert beim Erkalten sofort aus. Er siedet bei 130°; das Destillat erstarrt zu einer weißen Kristallmasse, die bei 98° schmilzt. Ausbeute 70—80% d. Th.

b) In eine Lösung von 86 g Äthylen-imin in 500 ccm Methanol leitet man bei —60° 75 g Schwefelwasserstoff unter Rühren schnell ein und verfährt dann weiter wie unter a) angegeben. Ausbeute 93 g β-Mercapto-äthylamin.

2,2-Dimethyl-thiazolidin (LII)

In eine Lösung von 86 g Äthylen-imin in 300 ccm Aceton leitet man unter Rühren in 3 Std. bei 10—20° 68 g Schwefelwasserstoff ein. Man läßt einige Stunden bei Raumtemperatur nachrühren und destilliert dann das überschüssige Aceton und das entstandene Wasser über eine Kolonne ab. Das dünnflüssige Reaktionsprodukt wird unter Verwendung eines Destillationsaufsatzes destilliert. Das Thiazolidin geht zwischen

160 und 165° über. Aus den ersten Anteilen des Destillates kristallisiert β-Mercapto-äthylamin aus. Bei nochmaliger Destillation über eine Kolonne erhält man das Thiazolidin in reiner Form vom Sdp. 61°/15 mm. Ausbeute 210 g, 90% d. Th. Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch. Leicht löslich in Wasser und wird aus der wäßrigen Lösung mit Natronlauge wieder ausgeschieden.

$C_5H_{11}NS$ (117,2) Ber. C 51,24 H 9,46 N 11,95 S 27,35
Gef. » 51,29 » 9,64 » 12,07 » 27,33

2,2-(Pentamethylen-1,5)-thiazolidin (LIII)

In eine Lösung von 86 g Äthylen-imin in 500 g Cyclohexanon leitet man bei etwa 50° 78 g Schwefelwasserstoff ein. Die auftretende Erwärmung wird durch Kühlen in mäßigen Grenzen gehalten. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Cyclohexanons und des gebildeten Wassers kann das Thiazolidin i. V. destilliert werden. Sdp. 98—100°/2—3 mm. Die Ausbeute beträgt 260 g, 83% d. Th. Die Verbindung ist ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Öl. Die wäßrige Suspension reagiert alkalisch. Die Salze sind leicht löslich in Wasser.

$C_8H_{15}NS$ (157,3) Ber. N 8,91 S 20,38
Gef. » 9,14 » 20,98

Setzt man Acetophenon in der beschriebenen Weise mit Äthylen-imin und Schwefelwasserstoff um, erhält man in weniger guter Ausbeute *2-Methyl-2-phenyl-thiazolidin* (LIV), das bei 113—115°/3 mm als farbloses, nicht erstarrendes, in verd. Säuren lösliches Öl destilliert.

$C_{10}H_{13}NS$ (179,3) Ber. N 7,64 S 17,88
Gef. » 7,52, 7,60 » 18,32, 18,28

2-Methyl-2-carbäthoxymethyl-thiazolidin (LV)

In 500 g Acetessigester läßt man unter Rühren 86 g Äthylen-imin einfließen. Dabei steigt die Temperatur auf 30—35°. Dann werden 68 g Schwefelwasserstoff eingeleitet. Durch Kühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur auf 30° bleibt. Sofort beim Einleiten von Schwefelwasserstoff erfolgt Farbumschlag und unter Trübung Wasser-ausscheidung. Es werden jetzt 50 g calc. Natriumsulfat zugegeben und es wird 1 Std. bei 20—25° nachgerührt, dann vom Natriumsulfat abgesaugt, mit etwas Acetessigester gewaschen und i. V. fraktioniert. Nach einem geringfügigen Vorlauf destilliert bei 124—127° das Thiazolidin als farbloses Öl über. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Säuren und wird aus dieser Lösung mit Alkalien wieder ausgeschieden. Ausbeute 264 g, 70% d. Th.

$C_8H_{15}O_2NS$ (189,3) Ber. C 50,76 H 7,99 N 7,40 S 16,94
Gef. » 50,84 » 8,12 » 7,13 » 16,65

2-Methyl-thiazolidin (LVI)

In eine Lösung von 43 g Äthylen-imin in 100 ccm Methanol läßt man unter Rühren und Eiskühlung 44 g Acetaldehyd eintropfen. Anschließend wird bei 5—10° Schwefelwasserstoff eingeleitet. Wenn dessen Aufnahme beendet ist, rührt man 1—2 Std. nach und destilliert anschließend das gebildete Wasser und

das Lösungsmittel ab. Das gebildete 2-Methyl-thiazolidin destilliert bei 62—65° als wasserhelle, stinkende Flüssigkeit über. Die Verbindung ist mit alkalischer Reaktion in Wasser leicht löslich und wird aus der wäßrigen Lösung mit conc. Natronlauge wieder ausgeschieden. Ausbeute 52 g, 50,5% d. Th.

C_4H_9NS (103,1) Ber. C 46,60 H 8,80 N 13,59 S 31,10,
Gef. » 46,59, 46,31 » 9,07, 9,10 » 13,37, 13,22 » 30,93, 30,86

2-(2-Äthylen-iminopropyl-1)-thiazolidin (LVII)

35 g Crotonaldehyd werden in 200 ccm Benzol gelöst. Unter Rühren und Kühlung läßt man bei 15—20° 43 g Äthylen-imin langsam zutropfen und läßt ½ Std. bei 20—25° ausreagieren. Dann werden unter Kühlung bei 15° 17 g Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man läßt über Nacht stehen, destilliert das Benzol im schwachen Vakuum ab und gewinnt aus dem dickflüssigen Rückstand das Thiazolidin durch Destillation im Hochvakuum. Die Verbindung destilliert bei 96—100°/0,1 mm als farbloses Öl über. Sie ist klar mit Wasser mischbar und wird mit Natronlauge wieder aus der wäßrigen Lösung ausgeschieden.

$C_8H_{16}N_2S$ (172,3) Ber. C 55,76 H 9,36 N 16,26 S 18,61
Gef. » 55,60 » 9,76 » 16,56 » 19,22

3-Keto-1,4-thiazan(Thiomorpholon-(3)) (LVIII)

129 g Äthylen-imin läßt man unter Rühren bei 50—60° in 240 g Thioglykolsäureäthylester langsam einfließen. Man rührt 2 Std. nach und läßt 2 Tage bei Raumtemperatur stehen. Das Reaktionsprodukt hat sich in großen Kristallen ausgeschieden, die abgesaugt und mit Essigester gewaschen wurden. Ausbeute 150 g, 65% d. Th. Durch Umlösen aus Essigester erhält man lange Spieße vom Schmp. 87—89°. Die Verbindung läßt sich bei 185°/18 mm unzersetzt destillieren.

C_4H_7ONS (117,1) Ber. C 41,02 H 6,02 N 11,96
Gef. » 40,75 » 6,18 » 11,90

β-Amino-β'-carbäthoxy-diäthylsulfid (LIX)

43 g Äthylen-imin und 67 g β-Mercaptopropionsäure-äthylester läßt man bei 40—45° aufeinander einwirken. Wenn die Erwärmung abklingt, hält man noch ¼ Std. auf 45—50°. Das überschüssige Äthylen-imin wird i. V. abdestilliert und der flüssige Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Sdp. 115—118°/0,5—0,6 mm. Wasserhelles Öl, das mit Wasser mischbar ist. Ausbeute 70—75 g, 80—85% d. Th. Bei Wiederholung der Destillation treten erhebliche Verluste durch Polykondensation ein.

$C_7H_{15}O_2NS$ (177,2) Ber. C 47,44 H 8,53 N 7,91 S 18,09
Gef. » 46,98 » 8,54 » 7,83 » 18,47

N-(β-Aminoäthyl)-piperidin (LX)

384 g Piperidin und 97,5 g Äthylen-imin werden 24 Tage unter CO_2-Ausschluß zum schwachen Sieden unter Rückfluß erhitzt. Das unveränderte Äthylen-imin und Piperidin werden abdestilliert. Es bleiben 35 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit zurück, die einer fraktionierten Destillation i. V. über eine Widmerkolonne unterworfen werden. Man erhält 30 g des Addukts LX vom Sdp. 74 bis 75°/15 mm in Form einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich mit Wasser mischt

und durch conc. Natronlauge wieder ausgeschieden wird. Die wäßrige Lösung reagiert stark phenolphthalein-alkalisch.

$C_7H_{16}N_2$ (128,1) Ber. C 65,57 H 12,58 N 21,86
Gef. » 65,97, 65,69 » 12,94, 12,86 » 22,18

Zur Charakterisierung wurde die Base in Essigester mit Cyclohexyl-isocyanat umgesetzt. Der *N-Piperidyläthyl-cyclohexyl-harnstoff* kristallisiert in kleinen Nadeln vom Schmp. 132° aus.

N-(β-Aminoäthyl)-äthylen-imin (LXI)

1000 g frisch über Ätznatron destilliertes Äthylen-imin vom Sdp. 56° werden unter CO_2-Ausschluß 15 Tage unter Rückfluß im schwachen Sieden gehalten. Während der ganzen Zeit des Erhitzens wird mit einer starken Osram-Glühlampe belichtet. Anschließend wird das unveränderte Äthylen-imin, 90%, abdestilliert. Der dünnflüssige Rückstand wird nach Hinzufügen von 10 g Ätznatron über eine Widmerkolonne destilliert. Sdp. bei 130—132°. Ausbeute 75 g, 80% d. Th. unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Äthylen-imins. Die neue Base ist eine leicht bewegliche, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von stark alkalischem Geruch, die sich beim Mischen mit Wasser erwärmt.

$C_4H_{10}N_2$ (86,1) Ber. C 55,80 H 11,71 N 32,54
Gef. » 55,87, 55,93 » 11,54, 11,68 » 32,3, 32,4

Katalytische Hydrierung von Äthylen-imin (LXII)

43 g Äthylen-imin, gelöst in 200 ccm Methanol, werden mit 4,3 g Raney-Nickel im Rührautoklaven bei 50—100 Atü Wasserstoffdruck hydriert. Die H_2-Aufnahme beginnt bei 40—50° und verläuft schnell bei 60°. Es wird genau 1 Mol Wasserstoff verbraucht. Die Hydrierung ist in 2—3 Std. beendet. Der auf 0° abgekühlte Autoklaveninhalt wird vom Katalysator getrennt, mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Beim Erkalten kristallisiert das *Äthylamin-chlorhydrat* in langen Stäben aus. Die Kristallmasse wird in 50 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung vorsichtig mit 200 ccm conc. Natronlauge versetzt. Das Äthylamin wird durch Erhitzen im Wasserbad langsam in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat wird nochmals über Ätznatron destilliert. Man erhält 35—40 g *Äthylamin* vom Sdp. 17°.

N-(γ-Aminopropyl)-äthylenimin (LXIII)

96 g β-Äthylen-iminopropionsäurenitril (XXXVII) werden im Rührautoklaven bei etwa 100 Atü Wasserstoffdruck in 200 ccm Methanol mit 10 g Raney-Nickel hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt glatt bei 40—50° und ist nach 6—8 Std. beendet. Nach Abtrennung vom Nickel wird die Lösung eingeengt und anschließend das flüssige Hydrierungsprodukt i. V. destilliert. Man erhält 80 g, 80% d.Th. der hydrierten Base vom Sdp. 61—62°/19 mm.

$C_5H_{12}N_2$ (100,16) Ber. C 59,95 H 12,08 N 27,97
Gef. » 59,75 » 12,12 » 27,61, 27,85

Wenn man nach dem Abdestillieren der Base LXIII den verbleibenden Rückstand im Hochvakuum weiter destilliert, erhält man 15 g *Di-(γ-äthylen-iminopropyl)-amin* (LXIV) vom Sdp. 82°/0,2 mm.

$C_{10}H_{21}N_3$ (183,3) Ber. C 65,52 H 11,58 N 22,93
Gef. » 65,29 » 11,68 » 22,75

Beide Verbindungen sind starke Basen, die sich unter Erwärmung mit Wasser mischen. Versetzt man eine Lösung von LXIII in Essigsäureäthylester mit Oxalsäurediäthylester, kristallisiert unter Erwärmung schon nach wenigen Minuten das *Oxamid* aus. Man erhält es in glänzenden Kristallen, die leicht in Wasser löslich sind und bei 139° schmelzen.

$C_{12}H_{22}O_2N_4$ (254,3) Ber. N 22,03 Gef. N 21,59

Der Verfasser spricht der Leitung der Farbwerke Höchst seinen verbindlichsten Dank aus, daß sie die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorstehenden Arbeit gegeben hat.

(Abgeschlossen am 30. Januar 1950)

Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. H. Wieland, Starnberg Obb.; für den Anzeigenteil: Anton Burger, Weinheim/Bergstr. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. — Druck: A. Bägel, Graph. Großbetrieb, Düsseldorf.

Neuerscheinung

Die Genfer Nomenklatur in Chiffren und Vorschläge für ihre Erweiterung auf Ringverbindungen

Ein neues Ordnungssystem für organische Verbindungen

von Dr. Wolfgang Gruber

1950 · gr. 8° · 72 Seiten · Kart. DM 4,50

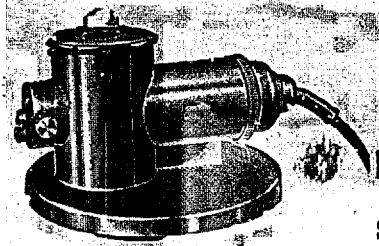
Beiheft Nr. 58 zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik"

Die vorliegende Arbeit zeigt einen Weg, die ungeheure Fülle an jährlich veröffentlichten organischen Verbindungen rationell zu ordnen. Die Einfachheit des Erlernens erhielt mit Absicht den Vorrang vor der Vereinfachung der Chiffre. Aus dem gleichen Grund wurden im ganzen System Ausnahmen auf einige wenige beschränkt. Weiter wurde darauf geachtet, das System ausbaufähig zu gestalten. Gegenüber den bereits vorliegenden ausländischen Systemen besitzt es den großen Vorteil, daß an den bewährten und einfachen Regeln der Genfer Nomenklatur mit einem klar erkenntlichen Stamm und einer außerordentlich weitgehenden und einfachen Unterteilung der Verbindungen in Klassen, Hauptgruppen und Gruppen festgehalten wurde, wodurch das Suchen und Registrieren ganz wesentlich erleichtert wird. Je komplizierter die Verbindungen sind, desto leichter sind sie überraschenderweise zu finden. Die bei der Vielseitigkeit der organischen Chemie nötigen Regeln sind zum großen Teil allen Chemikern bereits bekannt.

Durch das neue System sollen die Trivialnamen nicht abgeschafft werden. Es ist im Gegenteil sogar ein verstärkter Gebrauch zu erwarten.

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTRASSE

Lichtelektrisches Becherglas-Kolorimeter



Neue Zusatzgeräte für automatische Titration, für Fluoreszenz- und Trübungsmessungen

Verlangen Sie unsere neue Sammelliste

DR. B. LANGE

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

Berlin-Zehlendorf, Hermannstraße 14-18. Telefon 84 81 22

CHEMIKALIEN
für Pharmazie und Technik

REAGENZIEN
in höchster Reinheit

FIXANAL-SUBSTANZEN
für die Maßanalyse

RIEDEL-DE HAËN A.-G. SEELZE BEI HANNOVER

Soeben erscheint

ANTIQUARIATS-KATALOG CHEMIE

Neue Folge. Nr. 2. Mit 780 Nummern

Wir bitten, den Katalog zu verlangen. Die Zusendung erfolgt kostenlos.
Angebote von ganzen Bibliotheken,
Zeitschriften und einzelnen Büchern über Chemie
und ihre Grenzgebiete stets erwünscht.

VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTR.

Alle den Anzeigenteil betreffenden Anfragen und Zuschriften sind ausschließlich zu richten an:
Verlag Chemie, GmbH., Anzeigenverwaltung, Weinheim/Bergstr.